This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JAHRGANG 1848.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

FÜNF UND VIERZIGSTER BAND.

YORK PUBLIC LIBRARY

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

CROOCKEWIT, DULK, FRESENIUS, FUCHS, HEINTZ, KESSLER, PLATTNER, E. SCHMIDT, WAGNER.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Inhalt des fünf und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber den Begriff der Mineral-Species. Vom Oberbergrath Dr. Nep. Fuchs	1
II.	Analyse des Asbests von Zöblitz. Von Dr. Emil Schmidt	14
	Nachschrift	15
III.	Ueber das Dammarharz. Von Dr. A. Dulk	16
IV.	Beobachtungen aus der organischen Chemie. Von V. Dessaignes und J. Chautard.	
	1. Das ätherische Oel der *Matricaria parthenium*	45
	2. Neutraler äpfelsaurer Kalk	48
	3. Valeramid	—
	4. Buttersäure	49
	5. Asparagin	50
V.	Ueber Chloropikrin. Von Dr. John Stenhouse	56
VI.	Ueber die Säuren der Pinusarten. Von A. Laurent	61

Zweites Heft.

VII.	Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle. Von Poggendorff	65
VIII.	Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds. Von H. Rose	76
IX.	Ueber chemische Metallverbindungen. Von Dr. J. H. Croockewit aus Amsterdam	87
X.	Analyse des flüssigen Selenchlorids. Von Sack	94
XI.	Ueber die Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes in der Wärme. Von J. Persoz	98
XII.	Notiz über den Wassergehalt des neutralen salpetersauren Wismuthoxydes. Von W. Heintz	102
XIII.	Untersuchung über die Natur und die Zusammensetzung der käuflichen gemischten Vitriole. Von Julius Lefort	106
XIV.	Ueber die Krystallform der beiden in der vorhergehenden Abhandlung von Lefort beschriebenen Vitriole. Von J. Nicklès	113

Seite

XV. Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie. Von H. Rose 114

XVI. Ueber das lösliche Eiweiss der Fische. Von Dr. v. Baumhauer 120

XVII. Wirkung der arsenigen Säure auf die Pflanzen. Von Ad. Chatin 122

XVIII. Einige Beobachtungen über den Einfluss des Kochsalzes auf die Milcherzeugung bei den Kühen. Von Boussingault 127

Drittes Heft.

XIX. Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Substanzen. Von August Cahours. Erste Abhandlung. 129

XX. Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen. Von Dr. Thomas Anderson 153

XXI. Ueber die Amidsäuren und den Leimzucker. Von August Laurent 168

XXII. Ueber die nähern Bestandtheile der Flechten. Von Dr. John Stenhouse 180

XXIII. Ueber Alpha- und Beta-Orcin. Von Dr. J. Stenhouse . 185

XXIV. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Anilsäure (Indigsäure). Von Dr. J. Stenhouse 192

Viertes Heft.

XXV. Ueber die Hydrate. Von E. Frémy. Erste Abhandlung. 193

XXVI. Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine der Vogesen. Von A. Delesse 219

XXVII. Ueber die Photographie auf Glas. Von Niépce de Saint-Victor 230

XXVIII. Neues Verfahren, auf Silber, versilbertes oder vergoldetes Kupfer zu gravíren. Von Poitevin 233

XXIX. Zusammensetzung des Meerwassers von Venedig, Livorno und der Nordsee 235

XXX. Ueber die Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser. Von J. Pierre 237

XXXI. Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure. Von H. Rose 239

XXXII. Einige Bemerkungen über die Natur der Hefe. Von Dr. Rudolf Wagner 241

XXXIII. Ueber den Einfluss des Wassers auf den Keimungsprocess. Von Cap 250

XXXIV. Beobachtungen über die Ernährung von Hühnern mit Gerste. (Auszug aus einem Briefe des Herrn Sacc an Herrn Flourens.) 252

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Mitscherlich dargethan hat. Auch hat Breithaupt gezeigt, dass sogar bei der Grundform des Kalkspaths die Winkel nicht immer ganz gleich sind. Es wäre sich daher mehr zu wundern, wenn die Winkel des Kalkspaths und Eisenspaths, die sehr heterogene Körper sind, ganz gleich wären, als darüber, dass sie es nicht sind. Wären sie tesseral krystallisirt, so würden sie auch gleiche Krystallwinkel haben, wie sich von selbst versteht. Bei diesen Körpern genügt es aber, dass sie gleiche Krystallisationstendenz und denselben Gesammttypus haben. Jedenfalls hat die kleine Winkelverschiedenheit hier nur einen untergeordneten Werth als Unterscheidungsmerkmal und kann keinen hinreichenden Grund abgeben, sie als verschiedene Specien aufzustellen.

Allein wenn auch in dieser Hinsicht bei diesen Carbonaten gar kein Unterschied bestände, so dürften wir sie doch nicht in *einer* Species vereinigen; dagegen würde die Chemie gewaltige Einsprache thun. Eben so wenig darf dieses bei den ganz gleich krystallisirten Granaten, Spinellen, Fahlerzen etc. geschehen.

Eben so verfehlt wie meine frühere Definition ist die, welche unlängst Herr Prof. Naumann gegeben hat (s. dessen Elemente der Mineralogie, 1846, S. 181). Er definirt nämlich die ***mineralogische Species*** als den ***Inbegriff aller Mineralkörper, welche absolute oder relative Identität ihrer Eigenschaften erkennen lassen.*** Ich muss mir erlauben, hier einige Bemerkungen zu machen, vorzüglich in Betreff des chemischen Moments. Zuvörderst muss ich sagen, dass relative Identität nach meiner Ansicht so viel ist als Aehnlichkeit, wobei in der Anwendung der Willkühr ein ziemlich freier Spielraum gestattet werden kann. Die Aehnlichkeit hat bekanntlich ihre Geltung bei den Classificationsstufen, aber nicht bei den Merkmalen, welche die ***specifische Differenz*** der Mineralien ausmachen, namentlich nicht bei der chemischen Constitution. Die Mineralien derselben Species müssen chemisch identisch, nicht blos einander sehr ähnlich sein, ohne Rücksicht, ob sie chemisch einfach oder zusammengesetzt, ob sie Verbindungen der ersten, zweiten, dritten oder vierten Ordnung sind. Jeder Species muss auch, wenn die chemische Constitution genau ausgemittelt ist, eine bestimmte stöchiometrische Zahl zukommen, wie sie jedem chemischen Element zukommt. — Von den zu einer Species gehörigen Mineralien können die einen nicht zweierlei, die anderen drei- oder

gar viererlei Elemente enthalten. — Eben so wenig als zweierlei Elemente, wären sie einander auch noch so ähnlich, für einerlei genommen werden können, eben so wenig können Körper, die verschiedene Elemente, in was immer für einer Verbindung, enthalten, für identisch angesehen werden.

Naumann findet sich durch das Vicariren der Bestandtheile bestimmt, ein Schwanken der chemischen Constitution bis zu einem gewissen Grade zuzulassen, wobei er aber ziemlich willkührlich zu Werke geht, indem er S. 185 a. a. O. sagt: „Indessen darf sich das Vicariren isomorpher Bestandtheile nicht in allen Fällen bis zu dem gänzlichen Austausche derselben steigern (?), wenn der Begriff der Species nicht alle Bedeutung und Consistenz verlieren soll. Namentlich gilt dieses von den Verbindungen der ersten und zweiten Ordnung. Dagegen kann in manchen Doppelsalzen ein solcher gänzlicher Austausch der Basis des einen oder des andern der componirenden Salze stattfinden, ohne dass die specifische Identität der Zusammensetzung gestört wird (Granat). (?)“

Hierauf erwiedere ich: wer sieht hier nicht einerseits eine willkührliche Beschränkung, andererseits eine willkührliche Ausdehnung des Begriffs der Species? Wenn man sich solche Modificationen erlauben darf, so hat man freilich ein ziemlich freies Spiel, und Manches lässt sich in der Anwendung rechtfertigen, was sonst nicht zu rechtfertigen wäre; z. B. die Trennung des Manganspaths vom Eisenspath etc.; dann die Vereinigung aller Granaten in einer Species u. s. w. Gar nicht einzusehen ist aber, warum Weissgiltigerz (Silberfahlerz,) Tennantit und Kupferblende von den Fahlerzen getrennt werden, während das Arsenikal- und Antimonial-Fahlerz in einer Species vereinigt werden u. s. w.

Herr v. Kobell betrachtet die vicarirenden Bestandtheile, wie ich sie früher betrachtet hatte, und lässt auch die Formationen in meinem Sinne gelten und sagt in sofern nichts Neues; nur möchte er die Formationen lieber *genera* nennen. Allein über die unter einer Formation begriffenen Mineralien disponirt er anders, als ich schon seit Jahren gethan habe. Er unterscheidet innerhalb der Grenzen einer Formation als Species *Grenzglieder*, *Mittelglieder* und *Zwischenglieder*. Die Grenzglieder, welche nach meiner Ansicht allein als Species anzuer-

kennen sind, bilden, indem sie sich in gewissen Verhältnissen vereinigen, die Mittelglieder, und diese durch ihre Vereinigung unter sich die Zwischenglieder. Auf die Verbindungsordnung wird dabei nicht Rücksicht genommen. Wenn sich eine dieser Verbindungen nicht in eine annehmbare chemische Formel fügen will, was gar oft der Fall ist, so nimmt Herr von Kobell willkührlich an, dass ein Ueberschuss des einen oder andern Gliedes als Gemengtheil vorhanden sei. Kleine Correctionen der chemischen Analysen sind ohnehin erlaubt, wiewohl, wie es mir scheint, dabei nicht selten zu weit gegangen wird.

Gründe zur Annahme der Mittel- und Zwischenglieder als Specien findet Herr v. Kobell vorzüglich in den bisweilen nahe zutreffenden stöchiometrischen Verhältnissen der componirten Glieder, nämlich wie 1 : 1, wie 1 : 2, wie 1 : 3, wie 2 : 3 etc., und belegt es mit Beispielen besonders aus der Formation der rhomboëdrischen Carbonate, für welche sich aber nach den bereits schon vorhandenen Analysen dieser Carbonate noch mehrere andere Verhältnisse berechnen lassen, zumal wenn man mit Correctionen nachhilft und das, was nicht zu einer runden Formel passen will, als eingemengt vernachlässigt. — Interessant zu lesen ist, was Naumann in dieser Beziehung beim *Rautenspath* und *Braunspath*, worunter auch der Dolomit begriffen ist, S. 250 sagt. Nachdem er drei Formeln, nämlich $\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Mg}$, $3\,\dot{Ca} + 2\,\dot{Mg}\,\ddot{C}$, $2\,\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\ddot{C}$ festgesetzt und mithin, was er zwar nicht deutlich ausspricht, drei Specien constatirt hat, bemerkt er: „auch kommen gewiss Varietäten vor, in denen beide Carbonate nicht nach bestimmten Proportionen verbunden sind, obgleich sich dergleichen Proportionen immer berechnen lassen werden. Uebrigens ist noch zu bemerken, dass in der Regel etwas Eisenoxydul und nicht selten etwas Manganoxydul vorhanden ist, daher das Braunwerden bei der Verwitterung."

Varietäten dieser Carbonate, d. i. analysirte, sind bereits in hinreichender Anzahl bekannt, um allerlei Proportionen ihrer nähern und entfernten Bestandtheile berechnen zu können, und es werden ohne Zweifel in Zukunft noch viele nachfolgen. Was die Oxydule des Eisens und Mangans anbelangt, es versteht sich mit Kohlensäure verbunden, so sind sie manchmal allerdings nur in geringer, bisweilen aber auch in bedeutender Menge vorhan-

den, so zwar, dass sie zusammen mehr als die Bittererde betragen. Und sonach kommen wir Schritt für Schritt zu dem Mineral, welches *Ankerit* genannt wird, bestehend aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde, kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul, und zwar nach den vier bekannten Analysen in vier verschiedenen Proportionen, so dass wir ganz gemüthlich vier Species daraus berechnen könnten, deren Formeln viergliedrig werden müssten. — Würden auch die Formeln dafür zum Theil etwas seltsam ausfallen, so könnte diess keinen Einwurf gegen ihre Zulassung abgeben, da überhaupt kein, die chemischen Formeln beschränkendes Gesetz nachgewiesen werden kann. — Vom Ankerit aus können wir ganz gemächlich zum *Eisenspath* gelangen, wozu uns der *Mesitinspath* und der von Breithaupt jüngst sogenannte *Pistomesit* eine gute Brücke bilden.

Es geht aus diesen Daten, denen ähnliche noch gar viele beigefügt werden könnten, wie wir sie z. B. bei den Granaten finden, unläugbar hervor, dass wir Uebergänge von Species in einander zulassen müssten, wenn wir das Vicariren der Bestandtheile in dem bisher genommenen Sinne fortan gelten lassen wollten. Alles Sträuben dagegen würde am Ende doch nichts helfen, denn es ist vorauszusehen, dass zu den schon vorhandenen und einer Formation angehörigen Mineralien sich ausser den bereits als Species betrachteten Zwischengliedern noch viele andere finden werden, welche die Vermittlung zwischen den Grenzgliedern immer augenfälliger zeigen werden, so dass man zuletzt Uebergänge von einer Species in eine andere schwerlich mehr läugnen könnte, falls man nicht die geringste Verschiedenheit in diesem oder jenem Merkmal für einen hinreichenden Grund zur Aufstellung eigener Species ansehen wollte. Damit wäre aber, indem unnöthiger Weise Species auf Species gehäuft würden, der Wissenschaft wahrlich nicht gedient.

Uebrigens liegt es schon im Begriff des Vicarirens der Bestandtheile, dass sie sich an kein bestimmtes Verhältniss binden können, indem der eine mit einem Minimum anfangend ohne gesetzmässige Zwischenstufen bis zum Maximum fortschreiten kann, bis der andere, an dessen Stelle er eintritt, ganz verschwunden und sonach der Uebergang vollendet ist. Ich begreife jetzt selbst nicht, wie es kam, dass ich dieses nicht gleich anfänglich

einsah, als ich auf das Vicariren der Bestandtheile verfiel, und ich bedaure nun sehr, dass mancher Mineralog auf diese Weise von mir irre geleitet wurde. Es war aber dieser Zwischenact mit dem Vicariren der Beständtheile fast nothwendig, um das Urtheil über die zufälligen Bestandtheile zu berichtigen.

Hauy hatte das Essentielle der Mineralien ganz richtig aufgefasst, indem er die *Species definirte als den Inbegriff von Mineralien, deren integrirende Theile die nämliche Form haben und die nämlichen Bestandtheile in gleichem Verhältniss verbunden enthalten,* d. i. mit andern Worten: *die Species ist der Inbegriff von Mineralien, welche die nämliche Krystallisation und die nämliche chemische Constitution haben.* Allein bei der Anwendung dieser Definition kam Hauy in's Gedränge, woraus er sich durch die Annahme zufälliger Bestandtheile glaubte helfen zu können. Dabei ist er, indem er vorzugsweise die Krystallisation im Auge behielt, oft sehr weit abwegs gekommen, so dass er z. B. den Eisenspath unter der Benennung *„chaux carbonatée ferrifère"* mit dem Kalkspath in *einer* Species vereinigte. Nun ist es aber anders, diese Definition steht fest, und nur hinsichtlich der amorphen und dimorphen Körper ist, wie bereits oben gesagt, eine Modification erforderlich. Demnach können blos die Grenzglieder einer Formation als Species gelten, und es erübrigt nur, sich darüber zu verständigen, wie man es mit den Mineralien zu halten habe, welche zwischen die Grenzglieder hineinfallen. Darüber habe ich mich in meinem Lehrbuche der Mineralogie S. 114—115 schon deutlich ausgesprochen, nämlich dahin: dass diese Mineralien als *Verbindungen oder Gemische der Grenzglieder* zu betrachten seien. — Ich sehe kein anderes Auskunftsmittel, wenn ja der Begriff der Species constant bleiben und uns zuletzt nicht ganz abhanden kommen soll.

Die Gründe für meine Behauptung sind: erstens, weil diese Gemische nicht nach bestimmten Verhältnissen gebildet sind, oder nur ausnahmsweise bisweilen solchen nahe kommen, was bei dem häufigen Vorkommen mancher nicht auffallen kann (es wäre vielmehr das Gegentheil auffallend); weil zweitens die Mischungstheile keinen merklichen chemischen Gegensatz bilden; weil drittens die Eigenschaften der Gemische von den Eigenschaften der Grenzglieder nicht in dem Grade abweichen, wie es bei den chemi-

hen Verbindungen der Fall ist, wobei die ganze Natur der h vereinigenden Substanzen verändert wird; weil es viertens gen alle Erfahrung ist, dass chemische Verbindungen der zwei- ı Ordnung ohne wesentliche Veränderung der Krystallisation Verbindungen der dritten, vierten und fünften überspringen, e es z. B. beim Kalkspath, Bitterspath, Braunspath, Mesitin- ath und Ankerit der Fall wäre; und endlich fünftens, weil wir nst den Grundsatz nicht retten könnten: dass jede Species ein geschlossenes Ganzes bildet und keine durch Zwischenglieder eine andere übergehen kann.

Eben so wenig nun diese Gemische eigentliche chemische rbindungen sind, eben so wenig können sie eigentliche Ge- nge sein. Sie sind zusammenkrystallisirte oder durch die ystallisationskraft vereinigte Specien und zwar in der Art, dass e integrirenden Molecüle der in dem Gemische vorhandenen ecien in paralleler Stellung neben einander gelagert oder *juxponirt* sind, weshalb wir auch das quantitative Verhältniss r Mischungstheile auf allen Puncten *eines* Stückes gleich fin- n. Zu bemerken ist hierbei, dass die Mischungstheile sich ge- n einander nicht ganz indifferent verhalten, sondern der eine wissermaassen seine Eigenschaften auf den andern überzutra- n strebt, wie wir es z. B. auch bei den Gemischen von Sil- r, Gold u. s. w. finden. Daher kommt es, dass bei den ein- ig krystallisirenden Körpern sich bei ihrer Mischung die Krys- lwinkel etwas ändern nach Maassgabe des quantitativen Mi- hungsverhältnisses, wie dieses Beudant bei den Gemischen n Kalkspath und Magnesit nachgewiesen hat; daher kommt es, ss Kalkspath, wenn ihm ein gewisses Quantum Magnesit beige- ischt ist, nicht mehr so stark mit Säuren brauset, als wenn davon nichts oder nur sehr wenig enthält u. s. w.

Dass durch die Krystallisationskraft eine bestimmte gegensei- ge Lage der kleinsten Theile der in einem Gemische befindli- en Specien bewirkt wird, möchte kaum zu bezweifeln sein; lagern sich ja sogar bisweilen die Krystalle sehr verschiede- r Mineralien mit bestimmten Seiten gegen einander, wie es bei isthen und Staurolith der Fall ist, was zuerst Germar beob- htet hat. Es wäre auch ohne eine geregelte Lage der kleinsten heile die vollkommene Durchsichtigkeit mancher Gemische kaum ı begreifen.

Viel anders ist es bei den Gemengen. Die Gemengtheile verhalten sich gegen einander ganz indifferent und liegen confus durch einander, und wenn eine Mineral-Substanz in ein anderes, sonst oft vollkommen durchsichtiges Mineral eingemengt ist, so wird dadurch der Durchgang des Lichts, wo nicht ganz, doch grossentheils gehemmt. Es sind auch gar oft die eingemengten Substanzen nicht gleichmässig im Ganzen eines Stücks vertheilt, und manchmal kann man sie mit Hülfe eines Vergrösserungsglases deutlich unterscheiden, zum Beweise, dass sie nicht als kleinste Theile, sondern als gruppirte Partien vorhanden sind. Ein schönes und merkwürdiges Beispiel eines Gemenges hinsichtlich des indifferenten Verhaltens der Gemengtheile liefert uns der sogenannte krystallisirte Sandstein von Fontainebleau, wo ungefähr $\frac{2}{3}$ Quarzkörner auf $\frac{1}{3}$ Kalkspath kommen, dessen Krystallisation dadurch gar nicht gestört worden und der mit Säuren so lebhaft brauset wie der Kalkspath. Auch der krystallisirte Feldspath von Fichtelberg, in welchen oft so viel Glimmer und Quarz eingemengt sich findet, dass ihn einige für krystallisirten Granit halten zu dürfen glaubten, verdient hier angeführt zu werden, so wie auch der sogenannte Schriftgranit. Viele andere Gemenge, welche zur Bestätigung des Gesagten dienen könnten, will ich gar nicht zur Sprache bringen.

Dass die chemische Reaction, besonders die auf trocknem Wege bei den Gemischen, so wie auch bei den Gemengen, mehr oder weniger verschieden sein muss von der Reaction der isolirten und reinen Species, ja oft, so zu sagen, eine gemischte ist, versteht sich wohl von selbst; diess beweist aber nichts gegen meine aufgestellten Ansichten, sondern dient vielmehr zu ihrer Unterstützung. Und dasselbe gilt auch hinsichtlich der physischen Eigenschaften, des specifischen Gewichts, der Härte etc., die ohnehin nicht essentielle Merkmale sind, wodurch die Species eigentlich bestimmt wird, sondern nur Attribute derselben, welche auf jenen beruhen.

Ich muss noch einmal auf das Vicariren der Bestandtheile zurückkommen. Da ich bei jeder chemisch zusammengesetzten Species ein unabänderliches Verhältniss der Bestandtheile verlange, so kann ich dabei ein Vicariren durchaus nicht gestatten, wie im Vorhergehenden schon zur Genüge dargethan worden. Anders verhält es sich aber in Beziehung auf die *Formationen*, welche

ich nunmehr *definire als den Inbegriff von Specien, welche gleichmässige chemische Constitution und gleiche oder im Wesentlichen gleiche Krystallisation haben und sich in allen Verhältnissen ohne wesentliche Veränderung der Krystallisation mischen können.* — Die Bestandtheile, welche bisher in Bezug auf die Species vicarirende genannt wurden, sind in Beziehung auf die Formationen richtiger *alternirende Bestandtheile* zu nennen. Bei den rhomboëdrischen Carbonaten z. B. alterniren Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxydul; in der Formation der Alaune alterniren einerseits Kali, Natron, Ammoniak etc., andererseits Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd; — in der Formation der Granaten einerseits Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul, andererseits Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w.; aber nach meinem Begriff kann bei einer Species nur einer der alternirenden Bestandtheile als die Species mit constituirend angenommen werden, selbst auch dann, wenn uns in einer Formation noch keine isolirte, d. i. ungemischte Species, sondern nur Gemische von Specien bekannt wären, wie es denn bei einigen Formationen der Fall ist, wo sich aber die in den Gemischen vorhandenen Specien nach den bekannten Gesetzen meist nicht schwer herausfinden lassen. Dieses kann jedoch keinen Einwurf abgeben gegen meine hier vorgetragenen Behauptungen; es ist uns gewiss noch lange nicht Alles bekannt, was die Erde in ihrem Schoosse verbirgt, und es ist mit Grund zu erwarten, dass sich in der Folge manche isolirte Specien finden werden zu den Formationen, wo sie noch fehlen. — Es wird wohl schwerlich Jemand läugnen, dass, wenn es in unserer Macht läge, die Granaten, Amphibole, Pyroxene etc. künstlich darzustellen, wie wir die Alaune darstellen können, dass wir, sage ich, eben so gut, wie wir die Grenzglieder der Formation des Alauns zu produciren im Stande sind, auch die Grenzglieder der Formation des Granats etc. hervorbringen könnten; denn man wird doch nicht annehmen wollen, dass in der Natur bei der Bildung der Mineralien andere Kräfte und Gesetze herrschten, als in unseren Laboratorien bei Bildung der chemischen Producte. — Darauf gestützt, dürfen wir als höchst wahrscheinlich annehmen, dass die uns noch mangelnden Specien — Grenzglieder der Formationen — schon gebildet in der Natur vorhanden sind, und, ich wiederhole es, wir dürfen mit Zuversicht erwarten, dass sie uns einst

zu Gesicht kommen werden. Einstweilen können wir uns damit begnügen, das Gesetz gefunden zu haben, nach welchem sie gebildet sein müssen, und wir dürfen uns darüber freuen, dass unsere Wissenschaft so weit vorgerückt ist.

Man möchte aber vielleicht fürchten, dass der Wissenschaft ein Nachtheil zugehen könnte, wenn man nur die Grenzglieder einer Formation als Specien gelten lassen wollte, wobei dann die zwischen diese hineinfallenden Gemische, welche meist die Mehrzahl ausmachen und wovon manche in gewisser Hinsicht besonders interessant sind, vernachlässigt oder doch nicht der gehörigen Aufmerksamkeit gewürdigt würden. Diese Furcht ist aber meines Dafürhaltens ganz ungegründet, denn es ist und bleibt immer die Aufgabe für jeden Mineralogen, nicht blos die Specien zu bestimmen, sondern auch die Varietäten gehörig zu beschreiben und dabei Alles in's Auge zu fassen, was in irgend einer Hinsicht bemerkenswerth ist. Insbesondere muss und wird er seine Aufmerksamkeit denjenigen Mischungsvarietäten zuwenden, welche häufig vorkommen und weit verbreitet sind, wie z. B. der Dolomit, der übrigens nichts weniger als immer gleich zusammengesetzt ist.

Sie können zu diesem Zweck auch in Abtheilungen gebracht und zum Theil mit eigenen Namen belegt werden, wie es denn bei nur zu vielen anderen Varietäten schon geschehen ist. Bei den Mischungsvarietäten darf aber nie vergessen werden, dass sie, um mich so auszudrücken, ihren Schwerpunct in der Formation haben, wovon die Specien, an welche sie sich zunächst anreihen, im Mineralsysteme bisweilen weit von einander entfernt stehen können.

So, meine ich, wird der Wissenschaft gewiss kein Schaden geschehen, wenn nicht *beliebig* gewisse Gemische als Specien aufgeführt werden, eben so wenig als ihr geschadet hat, dass jetzt nicht mehr wie früher Montmilch, Kreide, Stinkstein, Mergel etc. als eigene Specien aufgeführt, sondern der Species Kalkstein einverleibt werden; ferner dass die ehemaligen Specien Hornstein, Feuerstein, Chalcedon, Eisenkiesel, Jaspis etc. mit dem Quarz vereinigt sind, wo sie als Varietäten die geeigneten Stellen einnehmen und zugleich ihrer Eigenthümlichkeit gehörig Rechnung getragen wird. — Hat dadurch, frage ich, die Wissenschaft nicht viel mehr gewonnen als verloren?

Der Meinung des Herrn v. Kobell, dass die chemischen

Formationen der Mineralien die eigentlichen *genera* seien, kann ich nicht beistimmen. Sie sind Gruppen ähnlich Werner's Mineral-Sippschaften und Linné's natürlichen Pflanzen-Familien, wovon die Species auf verschiedenen und manchmal sehr entfernten Plätzen im Systeme untergebracht sind oder sein können. Es lassen sich noch aus mancherlei andern Gesichtspuncten mehre Mineralien zu Gruppen zusammenfassen, die immer interessant und lehrreich sind, wenn auch nicht so wichtig wie die oft genannten Formationen. So können z. B. alle Silicate, welche mit Säuren eine Gallerte bilden, in eine Gruppe zusammengefasst werden, wobei noch die Abtheilung gemacht werden kann in diejenigen, welche für sich dieses Verhalten zeigen, und in diejenigen, welche erst dazu durch das Feuer aufgeschlossen werden müssen. Im Systeme nehmen übrigens diese Mineralien zum Theil sehr entfernte Plätze ein.

Schliesslich muss ich noch einen Satz aus Herrn von Kobell's Abhandlung anführen, welcher mir sehr aufgefallen ist und mich eben nicht angenehm berührt hat. Dieser Satz lautet: *„Wollte man aber nur die Grenzglieder als Species gelten lassen, wie Fuchs vorgeschlagen hat, wobei die Sache freilich kurz abgemacht wäre, so möchte den Anforderungen der Naturforschung doch auch nicht befriedigend entsprochen werden.“* Wenn Herr von Kobell etwa damit meint, ich habe diese Sache zu leicht genommen und nicht gründlich überdacht, so irrt er sich sehr, denn ich kann ihn versichern, dass ich diese Sache sehr wohl erwogen habe und es mich einen harten Kampf gekostet, bis ich die Ueberzeugung gewann, dass das Vicariren der Bestandtheile bei den Species, wozu ich bekanntlich selbst den ersten Anstoss gab, nicht zulässig ist, wenn man den Grundsatz fest halten will: dass Species in einander nicht übergehen können. Ich glaube übrigens, ohne Ruhmredigkeit sagen zu können, dass ich in der Wissenschaft nie etwas zu leicht genommen und immer nach Kräften bemüht war, das Wahre zu erforschen; was sich zuletzt freilich kurz sagen lässt. Ob mit dem, was ich in Betreff der Mineralspecies hier vorgetragen und im Wesentlichen schon früher in meinem Lehrbuche der Mineralogie ausgesprochen habe, den Anforderungen der Naturforschung befriedigend entsprochen wird oder nicht, muss ich dem Urtheile unbefangener Richter überlassen.

II.

Analyse des Asbests von Zöblitz.

Von

Dr. *Emil Schmidt.*

Dieser Asbest kommt in lauchgrünen, 4—6 Zoll langen Stücken, in Serpentin eingewachsen, vor; er ist von parallelfasriger Zusammensetzung, lässt sich mit einem Messer leicht in völlig durchsichtige, dünne Platten zerlegen, die beim Reiben zwischen den Fingern in die feinsten Fasern zerfallen.

Diese Fasern lassen sich schwierig im Achatmörser zu Pulver reiben. Beim Glühen brennt er zu blassgelben, nicht schmelzbaren Stücken, die sich nun sehr leicht zum feinsten Pulver zerreiben lassen. Vor dem Löthrohr lassen sich feine Splitter schmelzen, wobei sie sehr stark leuchten. Das specifische Gewicht des Minerals fand sich zu 2,60—2,65.

Die qualitative Analyse ergab: Wasser, Kieselerde, Eisenoxydul, Thonerde, Magnesia, Natron und eine Spur Fluor.

Für die quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile wurde ein Theil des Minerals mit kohlensaurem Natron geschmolzen und hierauf wie bekannt verfahren. — Ein andrer Theil zur Bestimmung des Natrons wurde im Brunner'schen Apparat den Dämpfen von Flusssäure ausgesetzt.

Es wurden gefunden:

	p. C.	Sauerstoff.
Kieselsäure	43,70	23,15
Thonerde	2,76	1,29
Eisenoxydul	10,03	2,23
Magnesia	29,96	11,60
Natron	1,98	0,52
Wasser	12,27	10,90
	100,70.	

Diese Analyse stimmt mit der des Chrysotils von v. Kobell und mit der des Baltimorits von Thomson im Sauerstoffverhältniss nahe überein, nur dass bei dem Zöblitzer Asbest ein Theil Magnesia durch Eisenoxydul und Natron ersetzt ist, während im Baltimorit nur Eisenoxydul als Vertreter der Magnesia auftritt; es würde für ihn daher die allgemeine Formel $\dot{R}_3 \ddot{S}i_2 + 2 \dot{H}$ gelten.

Nachschrift.

An die vorstehende Analyse des Chrysotils vom Herrn Dr. chmidt schliesst sich eine Arbeit von A. Delesse an:

Der Serpentin der Vogesen und besonders der von Goujot i Elayes ist mit einer grossen Anzahl von Adern in unbemmter Richtung durchzogen. Diese Adern sind meistens mioskopisch und haben höchstens eine Stärke von 1—2 Centietern. Gewöhnlich hezeichnet man die Substanz, welche diese lern ausfüllt, mit dem Namen Asbest, aus den Versuchen des rfassers (*Archives des sciences physiques et naturelles de nève, Févr. 48, p. 116*) geht aber hervor, dass dieselbe sich m Chrysotil von v. Kobell anschliesst. — Sie besteht aus sserordentlich feinen parallelen Fasern, die sich leicht von ıander trennen lassen; im ganzen Stücke ist sie durchscheind, die einzelnen Fasern derselben aber durchsichtig; an der ıft werden dieselben undurchsichtig und weisslich. Sie ist gehnlich von ölgrüner Farbe, die zuweilen in's Olivengrüne ergeht, und von eigenthümlich perlmutterartigem Glanze. Das ec. Gewicht = 2,219.

Der Verfasser fand bei der Analyse:

			Im Mittel.	Sauerst.	
eselerde	41,70	41,46	41,58	21,611	
ıonerde	—	0,42	0,42	0,196	
ıenoxydul	—	1,69	1,69	0,384	
lkerde (durch Differenz best.)	—	42,93	42,61	16,976	21,419.
asser	13,91	13,50	13,70	12,179	

Den Ansichten Scheerer's über den polymeren Isomorismus zufolge nimmt der Verfasser an, dass $\frac{1}{3}$ O H_2, O Mg_2 setzt, und berechnet daraus das Verhältniss (Si_3 O_3, R_2 O). — ägt man diese Formel in eine chemische über, so erhält man:

$$2\,Si\,O_2 + 3\,Mg\,O + 2\,H\,O,$$

lche der oben gefundenen vollkommen entspricht.

Die chemische Zusammensetzung des Chrysotils ist mit der s Pikroliths von Stromeyer und verschiedener in neuerer it von Lychnell analysirter Serpentine identisch. Das speische Gewicht des Chrysotils ist aber geringer als das des rpentins, was darauf hindeutet, dass ersteres Mineral eine diorphe Varietät des Serpentins sei.

III.

Ueber das Dammarharz.

Von

Dr. *A. Dulk.*

Das Dammarharz — Katzenaugenharz — ist bisher von Bilz, Brandes, Lucanus und Thomson untersucht worden.

Lucanus*) (1829) hatte ein von *Dammara puti* (aus *Dammara alba Rumph.*) *verschiedenes Dammar. Motao-Cochin* aus Singapore, in etwas gedrehten, bis 2 Drachmen schweren Stücken, von 1,060 spec. Gewicht, woraus

Alkohol absol.	50	p. C. löste.
„ v. 80 p. C. kalt	20	
„ v. 80 p. C. heiss	25	
Aether	90,33	

Die Verhältnisse des Harzes zu Essigsäure, den Oelen, Schwefelsäure, Kali *caust.* sind sehr ähnlich den von mir gefundenen. Analytische Trennungen, Salzbestimmungen u. s. w. sind nirgends gemacht. Die Terpentinlösung des Harzes mit kaustischer Kalilösung gekocht, gab nach Verdampfung des Oels eine in Wasser und Alkohol lösliche Seife, aus deren Lösungen Metallsalze Harzverbindungen niederschlugen, welche durch Aether und Terpentinöl zersetzt wurden unter Zurücklassung des Metalls. — Die trockne Destillation gab 4 verschiedene, nur spärlich bestimmte Producte.

Bilz**) (1830) untersuchte Dammarharz aus der weissen Laubtanne Oken *(Pinus Dammara Lamb.)*, dessen physikalische Eigenschaften mit den von mir bemerkten gut übereinkommen. Den Schmelzpunct notirt er freilich auf 80° R., doch mit dem Zusatze: früher als Mastix, später als Colophonium. Spec. Gew. 1,0417 bis 1,0501. Alkohol absol. löste 87,5 p. C., Aether 96 p. C.

Abweichungen hierbei führen ihn auf die Meinung, der unlösliche Körper werde durch die Behandlung erst erzeugt, was meine Untersuchung bestätigt.

---

*) Schweigger XXVI, 60.

**) Trommsdorff's neues Journal, XX, I, 37.

Ueber die Oele, Kali *caust.*, Ammoniak, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure und mineralische Beimengungen gleichen seine Beobachtungen den meinen.

Die trockene Destillation fast wie bei Lucanus.

Brandes*) untersuchte Harz aus *Dammara alba Rumph.* von 1,097 bis 1,123 spec. Gew. In Aether und Terpentinöl findet er es fast unlöslich(?); mit kaltem absol. Alkohol zieht er 83,1 p. C. saures leicht lösliches Harz, mit kochendem absol. Alkohol 16,8 p. C. Unterharz „Dammarin" aus, so dass also 99 p. C. Harz in Alkohol löslich waren**).

Das saure *leichtlösliche Harz* giebt eine Fällung mit Eisenchlorid und eine Bleifällung, die jedoch nicht analysirt worden. Salzsäure erhält von ihm eine rosenrothe bis veilchenblaue Färbung. Salpetersäure bildet mit ihm einen goldgelben Körper, aus dem wässriges Ammoniak ein purpurrothes Fluidum zieht, welches mit Eisenchlorid, essigsaurem Blei, Silberchlorid röthliche, nicht weiter untersuchte Fällungen gab.

Dammarin, äusserlich der Magnesia ähnlich, gab mit Salpetersäure ähnliche, doch viel schwächere Effecte; mit kaustischen Alkalien fast gar keine.

Die trockne Destillation des Harzes bietet nichts Bemerkenswerthes.

Thomson***) endlich hat Harz aus *Dammara australis* untersucht, dessen physikalische Eigenschaften mit den von Bilz, Brandes und mir untersuchten Harzen sehr gut stimmen. Dennoch, und obgleich Thomson und ich dasselbe Atomgewicht der im Harze enthaltenen *Säure* gefunden, bieten die Untersuchungen einige, wie es scheint, unauflösliche Widersprüche dar. — Z. B. giebt Thomson an, er habe das Harz zur Analyse *bei 165° C. schmelzend* erhalten; das von mir untersuchte Harz

*) Archiv des Apothekervereins für das nördliche Deutschland, XXX, I.

**) Sollte Br. nicht vielleicht *Alkoholate* gewogen und sich so über das procentische Verhältniss getäuscht haben? — Dass er Alkoholat für reines Harz ansieht, zeigt er an einer andern Stelle deutlich, wo er von der Zähigkeit des Harzes spricht. — Uebrigens wiederholt sich der analytische Gang und Irrthum der Br.'schen Untersuchung bei Thomson.

***) Annalen d. Chem. und Pharm. B. XLVII, 351.

schmilzt *bei 73° C.* und wäre demnach bei 165° bereits stark zersetzt. Die ausdrückliche Angabe eines Schmelzpunctes fehlt bei Thomson. Ferner wird sein Harz auch, wie das des Brandes, von Alkohol *vollständig aufgelöst.* Er giebt zwar die Verhältnisse nicht an, sagt aber: was kochender Alkohol nicht aufnahm, wurde von absolutem Alkohol und Terpentinöl aufgelöst. — Ich habe durchschnittlich an 20 p. C. in Alkohol unlöslich gefunden.

Das ganze Harz, bei 100° C. als Pulver (?) getrocknet, gab, mit Kupferoxyd verbrannt:

	I.	II.	Mittel.
C	74,30	74,60	74,45
H	10,28	—	10,28
O	15,42	—	15,27.

Dasselbe bei 165° C. (?) einige Zeit hindurch flüssig erhalten, gab:

	I.	II.	Mittel.
C	75,46	—	75,46
H	9,76	9,67	9,76
O	14,78	—	14,78.

Daraus leitet Thomson die Formel ab: $C_{40}\ H_{62}\ O_6$ =

C	75,23
H	9,73
O	15,04.

Diese Formel kann aber augenscheinlich nur für das zweitanalysirte Harz gelten, und das bei 100° getrocknete Harz ist ein anderer, über 1 ganzes p. C. Sauerstoff und über ½ p. C. Wasserstoff *mehr* enthaltender Körper; für diesen also ist, obwohl er wahrscheinlicher ein unzersetztes Harz ist als der zweite, eine Formel nicht gegeben. — Die Constitution von $C_{40}\ H_{62}\ O_6$ leitet Thomson, ohne weitere Facta, durch Wasserstoffsubstitution und Sauerstoffabsorption aus dem Terpentinöle her.

Durch trockne Destillation erhielt Thomson ein bernsteinfarbenes Oel, *Dammarol,* das er für Dammarharz minus 3 Aeq. Wasser erklärt: $C_{40}\ H_{62}\ O_6 - 3$ Aq. = $C_{40}\ H_{56}\ O_3$.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 82,22	40	C 82,19
H 11,14	56	H 9,58
O 6,64	3	O 8,23.

Aus der Destillation mit kaustischem Kalke erhält er ein anderes Oel, *Dammaron* $C_{40}\ H_{62}\ O_6 - 2\ CO_2 - HO$ = $C_{38}\ H_{60}\ O$.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 86,22	38	C 85,64
H 11,53	60	H 11,27
O 2,25	1	O 3,09.

Für das *Dammarsäurehydrat*, welches Thomson aus wässrigem Alkohol durch Wasser niedergeschlagen erhält, welches ihm auch Krystalle giebt und sich leicht in kaustischem Ammoniak *löst (?)*, stellt er die Formel auf: C_{40} H_{62} O_7.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 72,69	40	C 73,39
H 9,31	62	H 9,47
O 18,00	7	O 17,14.

Die *Dammarsäure* aus kochendem Alkohol fällt, mit kochendem salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak zusammengebracht, ein Salz*), von dem 4,26 Grm. gaben 0,58 Ag = 0,622 Ag, oder 14,6 p. C. Silberoxyd und 85,4 p. C. Dammarsäure. Nach der Elementarverbrennung des Salzes sollte die Dammarsäure die Formel haben:

$$C_{42}\ H_{72}\ O_6;$$

allein der Congruenz wegen giebt ihr Thomson die um 300 in der Atomgewichtszahl abweichende Formel: C_{40} H_{60} O_6.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 75,85	40	C 75,47
H 10,56	60	H 9,44
O 13,59	6	O 15,09.

Dammaran, das (nur?) in höherer Temperatur schnell Sauerstoff absorbirt, gab, verbrannt:

C	75,02
H	9,60
O	15,38

Procente, welche mit der Formel C_{40} H_{62} O_6 übereinstimmen.

Die Base Dammaran soll demnach von der Dammarsäure nur durch + 2 At. H unterschieden sein; eine unwahrscheinliche Differenz gegenüber den grossen physikalischen und chemischen Differenzen beider. Man sieht aber auch gar nicht ab, warum dieser peinliche Unterschied *hier* gemacht wird, da Herr Thomson im Uebrigen, wie wir gesehen haben, nichts weniger als peinlich ist in der Constitution seiner Formeln. Im Gegen-

*) Farbe und Reinigung dieses Salzes ist nicht angegeben, was doch bei der Reducirbarkeit des Silberoxyds in siedendem Ammoniak hätte wichtig erscheinen können.

theile passt die für Dammarsäure berechnete Formel offenbar noch *besser auf die Analyse des Dammarans* als auf die Analyse der Dammarsäure. Man vergleiche nur:

Analyse der Dammarsäure.	Berechnung der Dammarsäure.	Analyse des Dammarans.
C 75,85	75,47	C 75,02
H 10,56	9,44	H 9,60
O 13,59	15,09	O 15,38.

Die Formel hat, auf *Dammaran* angewendet, die Empfehlung, den Kohlenstoff um eben so viel *zu hoch* zu geben, als er, die Formel auf die Analyse der Säure angewendet, *zu niedrig* ausfällt, welches Letztere bekanntlich eine weit bedenklichere Differenz ist. Womit sind also diese willkührlichen Constructionen zu rechtfertigen? Mit ähnlicher Leichtigkeit ist in der Untersuchung Alles so zurecht gemacht, wie es gut passen könnte*). Auf *ein*, ja *anderthalb* p. C. Unterschied zwischen Analyse und Berechnung kommt es der Theorie dabei, wie man aus den aufgeführten Zahlen sieht, nicht an, und wer es weiss, wie viele Dutzend Formeln man bei solcher Freiheit für eine und dieselbe Analyse construiren kann, der wird auf *so* gefundene Schemata nicht den geringsten Werth legen. Schon der Umstand, dass Herr Thomson bei keiner Analyse sich die Mühe genommen hat, *zwei ganze Verbrennungen* zu machen, während man sonst bei so schwer verbrennlichen Körpern auch die Anzahl von drei

*) Leider ist ein solches Verfahren in der Geschichte der Harze gar nicht unerhört, da Suppositionen, wie z. B. die, es müssten alle Harze auf den Terpentinkohlenwasserstoff zurückzuführen sein, viele Analytiker für die Thatsachen blind machen. Um einige Beispiele anzuführen: So wirft Frémy 2 Harze (d. Journ. Bd. XVI, 167; XVIII, 276), deren physikalische Natur er selbst ganz verschieden nennt, und deren Analyse ergeben hatte:

des einen:	des anderen:	in *eine* Formel zu- sammen, welche	C 72,4 (!!) H 6,5 O 21,1
C 71,82	C 70,8		
H 6,78	H 6,1		
O 21,40	O 23,1		

Procente verlangt. Hess stösst Mulder's Formel vom Antiarharze (d. Journ. Bd. XVI, 169), obgleich sie nicht nur mit der Analyse gut übereinstimmt, sondern auch auf die Zerlegung eines Salzes begründet ist, um, lediglich weil sie, 2 und ½ mal verdoppelt, 2 und ½ Aeq. Sauerstoff mit einem Multiplum des Terpentinradicals verbunden giebt. — Es liesse sich noch Vieles anführen. — In der Kunst, aus allen möglichen Analysen Formeln von 40 At. Kohlenstoff zu formeln, ist besonders Herr Johnston Meister.

Verbrennungen doch nicht für übermässig hält, beweist, wie wenig Werth hier auf Erforschung der *Facten* gelegt wurde; und diese ist denn auch nicht gelungen. — Das sogenannte Dammaran ist ein Kohlenwasserstoff (Dammaryl), welcher sich bereits alle Stadien hindurch bis fast zurück zu der Form des natürlichen Dammarharzes oxydirt hat, wie die Analysen selbst zeigen, ja sogar die von Thomson gewählten *gleichen* Formeln.

Dammaran.	Natürliches Dammarharz.
C 75,02	C 75,46
H 9,60	H 9,76
O 15,38	O 14,78.

Desgleichen halte ich an der sogenannten Dammarsäure nichts für richtig als ihr gefundenes Atomgewicht; denn wahrscheinlich existirt weder Dammarharz, noch Dammaran, noch Dammarsäure irgend wo in *dieser* atomistischen Zusammensetzung. Da Herr Thomson nämlich keinen einzigen Körper im Sauerstoffstrome zerlegt hat, so ist mit ziemlicher Gewissheit zu behaupten, dass er *keinen einzigen Körper völlig* verbrannt hat. Eine einzige Verbrennung mit Kupferoxyd und zufliessendem Sauerstoffe hätte ihn von der äussersten Schwerverbrennlichkeit dieser Harze überzeugen können. So ist die Arbeit Theorie geblieben, und eine mitunter ziemlich sonderbare Theorie; wenn z. B. Herr Thomson einen im Dammarharze gefundenen *Bestandtheil*, Dammaran, gleich setzt dem ganzen natürlichen Harze (Dammarharz $= C_{40} H_{62} O_6$ und Dammaran $= C_{40} H_{62} O_6$), was ist aus dem *andern Bestandtheile* des Dammarharzes, der Dammarsäure, geworden? Wenn $a + b = a$ ist, so ist bekanntlich $b = 0$; schon diese Reflexion hätte Herrn Thomson überzeugen können, dass er im Dammaran einen bereits *oxydirten, veränderten* Körper, aber keinen Bestandtheil des Dammarharzes vor sich hatte.

Das Dammarharz, welches ich untersuchte, soll von *Dammara alba* stammen (*Pinus Dammara Lamb.*), einem sehr hohen Baume Indiens. Es ist weissgelb, klar, in kleinen Stücken durchscheinend, auf der Oberfläche zuweilen von weissem Pulver bedeckt, leichtbrüchig, auf frischem Bruche glänzend, von gleichförmiger Structur, fast ohne Geschmack und Geruch im festen Zustande, in faustgrossen, auch grösseren Stücken oft Unreinigkeiten, wie Holz, Rinde u. s. w., einschliessend. Spröde und

zwischen den Zähnen nicht erweichbar, lässt es sich leicht pulvern. Es beginnt zu fliessen bei 73° C., ist äusserst schwer verbrennlich und lässt verbrannt 0,215 p. C. Asche, welche neben *Schwefelsäure* Spuren von Eisen, *Kalk* und besonders *Kali* enthält.

Alkohol und Aether lösen das Dammarharz nur theilweise (unter Zersetzung), concentr. Schwefelsäure, fette und ätherische Oele lösen es vollständig.

Essigsäure und Salzsäure, Kali- und Ammoniakflüssigkeit sind, auch in der Wärme, fast ohne Wirkung; Salpetersäure löst und zersetzt es; die nach dem Concentrationsgrade dieser Säure wechselnden, mannigfachen und interessanten Producte habe ich zu wenig untersuchen können. Englische Schwefelsäure, indem sie das Harz mit Leichtigkeit auflöst, nimmt, je nach der Menge desselben, davon eine gelbe, purpurrothe und fast schwarze Farbe an. Obgleich es, *wenn alle Wärme dabei vermieden war,* durch Eintröpfeln in Wasser wiederum weissgelb niederfällt und von Alkohol und Aether dann ungefähr in denselben Verhältnissen, wie früher, gelöst wird, scheint es doch durch die Schwefelsäure verändert zu werden; es nimmt nämlich beim Auswaschen mit Wasser eine grünliche Farbe an und giebt dauernd eine geringe Menge eines organischen Körpers (— vielleicht Hatchett's künstlicher Farbstoff? —) auch nach dem Auswaschen der Schwefelsäure ab, — weshalb es der Elementaranalyse nicht unterworfen ward; auch erweicht es später als das natürliche Harz, erst bei 84° C., und fliesst völlig bei 100° C. Bei eintretender Erwärmung fällt das gelöste Harz grün aus der Schwefelsäure, und selbst schwarz, und schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt die Lösung mit der Zeit Kohle ab und entwickelt schweflige Säure*).

Chlor, durch Entwickelung aus chlorsaurem Kali durch Salzsäure, in siedendem Wasser mit feingepulvertem Dammarharze in Berührung gebracht, wirkte in der Art, dass das anfangs zusammenbackende weisse Pulver zu einem reichlichen weissgelben Schaume wurde, der — während das Wasser nichts Organisches aufgenommen hatte —, nach 7stündigem Kochen mit Chlor, ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und mit Kalk ver-

*) Bilz a. a. O. lässt sie Essigsäure entwickeln — offenbar ein Irrthum.

brannt, 25,96 p. C. Chlor enthielt, nach 12stündiger Operation 26,23 p. C. Chlor, also nichts weiter aufgenommen hatte. Für Elementaranalyse fehlte Substanz.

In der trocknen Destillation des Dammarharzes, die mit kaustischem Natron-Kalk, von 120° C. bis allmählig 320° vermehrt, bis zum Aufhören aller Gasentwickelung fast 12 Stunden anhielt, wurden zuerst Wasserstoff, dann Kohlenwasserstoffe ausgegeben. Das veränderte, durch Salzsäure von den Basen befreite Harz war gelb und wurde durch Kochen mit Salzsäure grau und empyreumatisch. In kaltem — wässrigem wie absolutem — Alkohol ist es sehr wenig, in kochendem absolutem fast ganz löslich, gelöst ohne Reaction auf Lakmus, beim Erkalten sich wieder ausscheidend, von höherem Schmelzpuncte als das Dammarharz. Es wird von Kali und Ammoniak fast gar nicht angegriffen und giebt mit essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer in Alkohol höchst geringe Fällungen. Mit dem, was Salzsäure von diesem Harze gelöst hatte, gab Ammoniak einen geringen organischen Niederschlag, welcher in der Wärme einen starken Geruch nach *Valeriansäure* entwickelte; eben so hatte das Harz den Flüssigkeiten, von welchen es getrennt worden, einen deutlichen Geruch nach dieser Säure gegeben; diese Flüssigkeiten enthielten übrigens keine Spur von Oxalsäure. Die Elementaranalyse dieses Harzes ergab: 0,214 Grm. bei 100° C. getrocknet: 0,613 CO_2 und 2,008 HO, das ist:

C	78,52
H	10,45
O	11,03.

Die Analyse des ganzen ursprünglichen Dammarharzes soll gleich hier folgen. Sie ist, wie alle hier erwähnten Verbrennungen, mit Kupferoxyd und zugleich im Sauerstoffstrome ausgeführt. Es ist diess nothwendig, da das Harz, so wie seine Bestandtheile, zu den schwer verbrennlichsten organischen Körpern gehören und nicht einmal im vollen Sauerstoffstrome — ohne Kupferoxyd — vollständig verbrennen, wie ich mich durch drei im Platinschiffchen ohne Beimischung von Kupferoxyd ausgeführte Verbrennungen des ganzen Harzes im Sauerstoffstrome überzeugte, welche *übereinstimmend* 4 p. C. Kohlenstoff und 1 p. C. Wasserstoff zu wenig lieferten.

Elementaranalysen des Dammarharzes.

I. 0,539 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,6335 $\dot{C}$ und 0,544 $\dot{H}$;

II. 0,258 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 0,782 $\dot{C}$ und 0,263 $\dot{H}$;

III. 0,3355 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,0145 $\dot{C}$ und 0,341 $\dot{H}$;

IV. 0,3195 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 0,965 $\dot{C}$ und 0,3255 $\dot{H}$.

I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C 82,65	82,66	82,46	82,37	C 82,53
H 11,21	11,32	11,32	11,31	H 11,29
O 6,14	6,02	6,22	6,32	O 6,18.

Bestandtheile des Dammarharzes.

Das Dammarharz enthält — neben 0,2 p. C. wahrscheinlich beigemengten, mineralischen Bestandtheilen (schwefels. Kalk und besonders Kali; Bilz und Brandes fanden nur den ersteren) und 0,1 p. C. Gummi — einen Kohlenwasserstoff, eine Säure desselben und vielleicht auch ein Halbhydrat des Kohlenwasserstoffs.

Alkohol und Aether, welche diese Bestandtheile von einander trennen, zersetzen sie zugleich theilweise, so dass man, je nach der Dauer der Behandlung, ungleiche Mengen derselben und besonders des Halbhydrates erhält. Wenn man die Bedingungen der Oxydation so viel als möglich verringert, indem man gepulvertes Dammarharz bei gewöhnlicher Temperatur der Luft mit Aether schüttelt, oder dasselbe mit Aether im Wasserbade bei 30° C. (35° C. Siedepunct des Aethers) einige Zeit digerirt, so werden an 98 p. C. Harz gelöst und etwa 6 p. C. Halbhydrat bleiben zurück. Kochender absoluter Alkohol nimmt aus dem gepulverten Harze etwa 84 p. C. auf. Indem ich aber das Harz der Reihe nach mit wässrigem Alkohol, den Rückstand mit absolutem Alkohol, den Rückstand hiervon endlich mit Aether behandelte, erhielt ich aus mehreren Behandlungen die Mittelzahlen:

a) In schwachem Alkohol löslich ($\dot{D}\bar{a}\ \dot{H}$) 36 p. C.

b) In absolutem Alkohol löslich ($\dot{D}\bar{a}$) 43 p. C.

c) In Aether löslich (Da) 13 p. C.

d) In Aether unlöslich ($Da_2 \dot{H}$) 8 p. C.

82grädiger Alkohol löst 74 p. C. des Harzes auf, also ausser a noch einen bedeutenden Antheil b; doch schon aus 65grädigem Alkohol, den ich zumeist anwendete, fällt beim Erkalten ein Niederschlag, welcher aus einer Mischung beider Körper besteht, und Aehnliches geschieht bei den Lösungen der übrigen Körper. Ueberhaupt ist, wie gewöhnlich bei den Harzen, die Verwandtschaftskraft der einzelnen Harzbestandtheile unter einander eine so grosse, dass es kein *Menstruum* giebt, welches den einen Körper löste, ohne zugleich einen geringen Antheil des andern mitzuführen, und dass eine stricte Scheidung nur auf dem Wege neuer Verbindungen möglich sein dürfte.

Bei Gewichtsbestimmungen dieser Körper hat man wohl zu achten auf ihre Verunreinigung durch das lösende *Menstruum*, besonders durch Alkohol, welchen das Harz mit unglaublicher Zähigkeit festhält und dessen Gehalt oft an 50 p. C. beträgt. Durch Wärme und selbst gleichzeitige Anwendung des Vacuums sind die Körper kaum *vollständig* zu reinigen, und muss man daher die frisch gewonnenen in *kochendes Wasser werfen*, wodurch allein sie auch von den Filtern ablösbar werden; doch selbst die so gewonnenen Hydrate muss man sehr achtsam trocknen.

a) *Die wasserhaltige Säure*, $\dot{Da} \dot{H}$.

Man thut wohl, einen ziemlich schwachen Alkohol zu ihrer Darstellung aus dem Harze anzuwenden. Sie ist als Pulver weich und höchst elektrisch, schmilzt bei 56° C., ist geschmolzen tiefgelb, auf heissem Wasser einem Oele ähnlich schwimmend. In feuchter Sauerstoffgasatmosphäre, selbst bei einer Wärme von 45°, oxydirt sie sich auf keine Weise. — Die alkoholische Lösung röthet sehr schwach Lakmus.

Vielfache Methoden der Vereinigung dieser Säure mit kaustischem Kali, sowohl auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen, als auf nassem durch Lösung in Alkohol, ergaben folgende Kalisalze:

α) 0,555 Grm. gaben verbrannt 0,045 $\dot{K} \ddot{S} = 4{,}38$ p. C. $\dot{K}$ (das Salz reagirte sauer).

β) 0,477 Grm. gaben verbrannt 0,0390 $\dot{K}\,\ddot{S}$ = 4,42 p. C. $\dot{K}$ (das Salz reagirte sauer).

γ) 0,440 Grm. gaben verbrannt 0,02706 $\dot{K}$ = 6,15 p. C. $\dot{K}$ (das Salz reagirte alkalisch).

Diese Salze sind von brauner Farbe, in Alkohol und Aether löslich, werden jedoch durch Wasser allmählig zersetzt. Ihre Formel soll unter der folgenden Säure aufgeführt werden.

Mit Ammoniakflüssigkeit in Pulverform geschüttelt, giebt die Säure eine weisse Ammoniakseife.

Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gab die Säure auf verschiedenen Wegen sehr schwankende Bleiverbindungen; eben so schwierig waren die durch krystallisirtes essigsaures und durch frisch dargestelltes basisch-kohlensaures Kupferoxyd sowohl aus Alkohol als im Zusammenschmelzen erzeugten Verbindungen. Auch mit kaustischer Baryterde wurden vergeblich constante Salze gesucht.

Die Reindarstellung aller dieser Salze bietet die hartnäckigsten Schwierigkeiten dar*).

Auch bei der Verbrennung der Harzsalze ist die grösste Vorsicht nöthig; sie dürfen nie in's Glimmen gerathen.

Mit neutralem, so wie ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd konnten Fällungen in Alkohol nicht hervorgebracht werden. — Die Säure musste unverbunden, für sich allein, verbrannt werden.

Elementarverbrennungen der wasserhaltigen Säure.

Zu bemerken ist, dass I und II mit einem durch 82 proc. Alkohol ausgezogenen, III und IV mit einem durch 65 proc. Alkohol gewonnenen Harze ausgeführt sind, jene demnach einen nicht unbeträchtlichen Antheil der wasserfreien Säure enthielten.

I. 0,338 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben — $\ddot{C}$ und 0,3305 $\dot{H}$;

II. 0,267 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 0,7870 $\ddot{C}$ und 0,264 $\dot{H}$;

III. 0,4705 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,371 $\ddot{C}$ und 0,457 $\dot{H}$;

*) S. *Dissertatio de resinis, praesertim de resina Dammarae. Vratislaviae 1846, p. 239 s.*

IV. 0,344 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,002 $\dot{C}$ und 0,3315 $\dot{H}$.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	—	80,14	79,47	79,43	C 79,86
H	10,86	10,86	10,79	10,72	H 10,80
O	—	9,00	9,74	9,87	O 9,52.

b) *Die wasserfreie Säure,* $\dot{D}\bar{a}$.

Der vorhergehenden höchst ähnlich, röthet jedoch Lakmus stärker, ist weisser, schmilzt bei 60° und sinkt in siedendem Wasser. In absolutem Alkohol, Aether, Schwefelsäure und den Oelen ist sie löslich.

Mit Kalihydrat geschmolzen, gab sie ein basisch reagirendes Salz von gleicher Zusammensetzung mit einem früher aus der hydratischen Säure durch Kalihydrat erhaltenen. Es gaben

δ) 0,572 Grm.: 0,063 $\dot{K}\,\bar{S}$ = 5,96 p. C. $\dot{K}$.

Kupferoxyd und Bleioxyd gaben dieselben Erfolge wie bei der wasserhaltigen Säure.

Die alkoholische Auflösung siedend mit in Akohol gelöstem salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, gab, auch unter Hinzufügung von Ammoniak, nur einen *höchst* geringen Niederschlag. Kalt zusammengebracht, liessen die Auflösungen eine geringe Menge eines reingelben Körpers fallen, welcher mit wenig Alkohol gewaschen, bei 70° getrocknet und verbrannt wurde.

α) 0,210 Grm. hinterliessen 0,015 Ag = 7,86 p. C. Ag.

Atomzahl des Salzes 18893.

Sehr concentrirte Auflösungen beider Körper, warm, doch nicht siedend, vermischt, gaben eine stärkere, weissgelbe gelatinöse Fällung, die sich innerhalb 24 Stunden nicht absetzte. Durch das Filter getrennt, wurde sie mit absolutem, dann mit schwächerem Alkohol ausgewaschen, war in Alkohol leicht löslich und wurde bei 125° zersetzt. Sie sollte bei 100° im luftleeren Raume getrocknet werden, was jedoch erst in der Dauer mehrerer Tage gelang, da sie gegen 50 p. C. an Gewichte (— Alkohol —) verlor, so dass sie, durch das Tageslicht zersetzt, eine gelbgraue Farbe erhielt.

β) 0,901 Grm. hinterliessen 0,1376 Ag = 16,38 p. C. Ag.

Ein anderer, fast braungrauer Theil gab:

γ) 0,8675 Grm. gaben 0,1375 Ag = 16,87 p. C. Ag.

Aus dem warmen Alkohol, mit welchem dieses Salz gewaschen war, hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der mit Alkohol, sodann aber mit Wasser ausgewaschen, schnell bei 100° C. trocknete. Er war von schönem reinem Gelb; nach ihm berechnete ich die Constitution der Säure.

δ) 0,440 Grm. hinterliessen 0,0600 Ag = 14,64 p. C. Ag.

Atomzahl der Säure 8460.

Aus einer neuen Bereitung der Säure gab diese mit salpetersaurem Silberoxyd einen flockigen, kaum gelblichen, fast *rein weissen* Niederschlag, der mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet wurde.

ε) 0,4395 Grm. hiervon gaben verbrannt 0,043 Ag = 70,73 p. C. Ag.

Aus einer anderen Bereitung fiel ebenfalls ein rein weisses Salz, das sich, einige Wochen im Dunkeln aufbewahrt, färbte.

ζ) 0,071 Grm. gaben 0,007 Ag = 10,53 p. C. Ag.

Eine Lösung der Säure in Alkohol wurde mit überschüssigem kaustischem Kali gekocht, mit Salzsäure, zuletzt mit Salpetersäure neutralisirt, vom niedergefallenen Kalisalze abfiltrirt und warm mit neutraler salpetersaurer Silberoxydlösung gefällt. Der dünne, ganz weisse Niederschlag, der sich in sehr kurzer Zeit bräunlich in's Violette färbte, wurde sammt dem körnig aus der Harzsäureverbindung gefallenen salpetersauren Kalisalze abfiltrirt, nur mit wenigen Tropfen Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier trocken gepresst und durch heisses Wasser vom Kalisalze befreit. Da aber die Farbe auf beigemengtes Silber schliessen liess (— Chlorkalium ist nicht ganz unlöslich in absolutem Alkohol —) und eine Probe die Unzersetzbarkeit des Salzes durch Ammoniakflüssigkeit erwiesen hatte, wurde das Salz mit concentrirtem wässrigem Ammoniak behandelt, bis dieses kein Silber aufnahm.

Das ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Salz hatte eine aus dem sanft Chocoladenartigen in's Goldgelbe gehende reine Farbe.

η) 0,0515 Grm. gaben verbrannt 0,0051 Ag = 10,63 p. C. Ag.

Die Verbrennung dieses Salzes, die übrigens äusserst langsam geschah, zeigte ein interessantes Farbenspiel, das ich bei später auf ähnlichem Wege erhaltenen, für die Analyse zu ge-

ingen Mengen mehrfach beobachtete. Das fast gelbe Salz wird eim Schmelzen blauschwarz, später röthlich, zuweilen dunelroth, dann schön (meer-)grün und endlich goldgelb.

Da es mir bei den sehr spärlichen Niederschlägen niemals elang, so viel von einem reinen Salze zu erhalten, dass ich eben der Atomgewichtsbestimmung noch hätte eine Elementarnalyse ausführen können, so kann vielleicht die im Folgenden egebene, aus der Elementaranalyse der reinen *unverbundenen* äure hergeleitete, atomistische Construction der Salze bezweifelt erden. Indessen spricht, wie man sehen wird, sowohl der einche Modus der Verbindungsstufen, als auch die aus dieser Forel hergeleitete Construction des ganzen Dammarharzes als einchen Salzes, für die Richtigkeit der Formel. Dass ich aus ehreren naheliegenden Formeln, durch welche sich das 14,64 rocentige Silbersalz ausdrücken liesse, die folgende, dem Terentinradical entsprechende gewählt habe, beruht nicht auf dem orurtheile, als müssten alle Harze, wie es so oft geschehen ist, it Vernachlässigung der factisch gefundenen Zahlen, wo möglich if Multipla dieses Radicals zurückgeführt werden, sondern auf em Umstande, dass wirklich diese Formel, wenn auch nicht in llen, doch in den *meisten* Puncten *am besten* mit den Anasen correspondirt, die anderen dagegen bei einzelnen Analysen hr bedenkliche Abweichungen geben.

Da ich den nicht ganz untadelhaften Salzen β und γ keinen undamentalwerth glaubte beilegen zu dürfen, so legte ich δ, ls neutrales Salz, für die Berechnung der Constitution zu Grunde,

14,64 p. C. Åg gaben die Atomzahl der Säure 8460.

14,64 p. C. Åg gaben die Atomzahl des Salzes 9911.

Elementarverbrennungen der wasserfreien Säure.

0,4265 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,2715 C̈ und 0,4235 Ḣ;

I. 0,242 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 0,7245 C̈ und 0,2455 Ḣ;

II. 0,405 Grm., bei 50° C. getrocknet, gaben 1,220 C̈ und 0,403 Ḣ.

	I.	II.	III.*)	Mittel.
C	81,64	81,36	82,16	C 81,81
H	11,27	11,04	11,05	H 11,10
O	7,09	7,06	6,79	O 7,09.

Die aus dem mittleren Werthe berechneten p. C. für das Silbersalz — 85,36 Theile — sind:

C	69,83
H	9,47
O	6,06
Ag O	14,64
	100,00.

Die Berechnung ergiebt aus diesen procentischen Verhältnissen zunächst 92 (oder 2 . 46) Atome Kohlenstoff, und es würde daraus die Formel C_{92} H $_{152}$ O_6, Ag O folgen; aus den oben angeführten Gründen jedoch habe ich die folgende, das 18fache, oder, da das Atom zu theilen ist, das 9fache Radical des Terpentinöls enthaltende Formel gewählt: Ag O, 2 C_{45} H_{72} O_3.

Analyse.		Atome.			Berechnung.	
C	69,83**)	90 Atome	C	= 6750	C	69,59
H	9,47	144 ,,	H	= 900	H	9,28
O	6,06	6 ,,	O	= 600	O	6,18
Ag O	14,64	1 ,,	Ag O	= 1451	Ag O	14,95
	100,00	Ag O, C_{90} H_{144} O_6		= 9701		100,00.

In der Formel enthält auf 1 Atom Sauerstoff in der Base die Säure 6 Atome Sauerstoff; in der Analyse enthält das Silberoxyd (14,64 p. C.) 1,009 Sauerstoff. Das 6fache hiervon ist 6,05 Sauerstoff, welche Zahl mit der in der Analyse erhaltenen 6,06 vollkommen gut stimmt und die Formel rechtfertigt.

---

*) Bei Analyse III ist zu bemerken, dass der Kohlenstoffwerth durch einen besonderen Umstand zu hoch ausgefallen ist. — An dem bereits vollständig zusammengesetzten Apparate sprang unmittelbar vor der Verbrennung, durch den Druck des Korkes von Innen, das obere Ende der Verbrennungsröhre, an welchem der Sauerstoff hineintritt, ab. Um einen neuen Kork hinein zu bringen, musste ich den Rand schmelzen, was mit dem Löthrohre schnell und behutsam geschah, aber doch eine wägbare Menge C in die Verbrennung hineinbringen musste, während das in Substanz sich ansetzende Wasser durch vorsichtige Erwärmung verjagt wurde.

**) Dass diese Zahl zu hoch ist, erklärt sich aus der Analyse III; ohne dieselbe würde das Mittel sehr genau mit der Formel stimmen; es wäre C = 69,54.

Aus Gründen jedoch, die ich beim Hydrate der Säure anführen werde, muss das Atom der Harzsäure getheilt werden, und es hat demnach die Säure, welche ich *Dammarylsäure* nenne, die Formel:

$$\dot{D}a = C_{45}\ H_{72}\ O_3.$$

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 81,81	45 Atome C = 3375	C 81,81
H 11,10	72 „ H = 450	H 10,90
O 7,09	3 „ O = 300	O 7,28
100,00	$C_{45}\ H_{72}\ O_3$ = 4125	100,00.

Gefundenes Atomgew. = 4230 ($= \frac{8460}{2}$).

Das neutrale dammarylsaure Silberoxyd aber ist:

$$\dot{A}g\ \dot{D}a_2 = Ag\ O,\ 2\ (C_{45}\ H_{72}\ O_3).$$

Es werden nun die übrigen gefundenen Salze zu constituiren sein; da ich jedoch solche zum Theil auch aus der durch wässrigen Alkohol ausgezogenen *wasserhaltigen Säure* erhalten, will ich zuvor die Formel dieser letzteren geben:

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 79,68	45 Atome C = 3375	C 79,65
H 10,80	74 „ H = 462,5	H 10,91
O 9,74	4 „ O = 400	O 9,44
100,00	$C_{45}\ H_{74}\ O_4$ = 4237	100,00.

Der Körper ist also zu betrachten als einfaches *Dammarylsäurehydrat* und seine Formel ist:

$$\dot{D}a\ \dot{H} = C_{45}\ H_{74}\ O_4 = C_{45}\ H_{72}\ O_3,\ H_2\ O.$$

Wenn man das Atom der Säure nicht theilen wollte, so würde das Hydrat der Dammarylsäure sein:

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 79,68	90 Atome C = 6750	C 80,71
H 10,80	146 „ H = 912,5	H 10,91
O 9,74	7 „ O = 700	O 8,38.

Die Analyse würde also nicht mehr durch diese Formel auszudrücken sein; da nun auch die Constitution der demnächst zu besprechenden sauren und basischen Salze der Dammarylsäure eine Theilung des Harzatomes zu fordern schien, so wurde das gefundene Säureäquivalent als Doppelatom betrachtet.

Ich erwähnte, dass aus den *heissen* Lösungen, welche das Dammarylsäurehydrat enthielten, sich beim Erkalten ein Niederschlag fälle; er wurde verbrannt:

I. 0,522 Grm. gaben 1,5315 $\dot{C}$ und 0,0513 $\dot{H}$;

II. 0,514 Grm. gaben 1,515 $\dot{C}$ und 0,0564 $\dot{H}$.

I.	II.	Mittel.
C 80,01	80,38	C 80,19
H 10,92	10,98	H 10,95
O 9,07	8,64	O 8,86.

Dammarylsäure.	Dammarylsäurehydrat.
C 81,81	C 79,65
H 11,10	H 10,91
O 7,28	O 9,44.

Der Körper ist also ein Gemenge von Dammarylsäure und Dammarylsäurehydrat.

Gehen wir nun zu den übrigen Salzen der Dammarylsäure. Aus Dammarylsäurehydrat wurden erhalten:

Kalisalze.

α) und *β*) Ein Salz von saurer Reaction auf Lakmus, das 4,38 p. C. K̇ enthielt, auf *trocknem Wege,* ein anderes, ebenfalls saures, das 4,42 p. C. K̇ enthielt, auf *nassem Wege.*

Die Formel (K̇ Ḣ) $\bar{Da}_3$ repräsentirt ein Salz von 4,41 p. C. K̇.

γ) Ferner auf *nassem Wege* ein Kalisalz von alkalischer Reaction, das 6,15 p. C. Kali enthielt.

Die Formel K̇ $\bar{Da}_2$ verlangt 6,36 p. C. K̇.

Kein Silbersalz.

Aus Dammarylsäure wurden erhalten:

Kalisalze.

δ) Ein Kalisalz auf *trocknem Wege,* mit 5,96 p. C. K̇.

Die Formel K̇ $\bar{Da}_2$ verlangt 6,36 p. C. K̇.

Silbersalze.

α) Ein Salz von 7,86 p. C. Ȧg. — Die Formel (Ȧg $\dot{H}_2$) $\bar{Da}_4$ verlangt 7,81 p. C. Ȧg.

β) Ein — *durch das Licht zum Theil reducirtes* — Salz von 16,38 p. C. Ȧg

γ) Ein — *durch das Licht zum Theil reducirtes* — Salz von 16,87 p. C. Ȧg

} Ȧg $\bar{Da}_2$ verlangt 14,95 p. C. Ȧg.

ε) Ein Salz v. 10,73 p. C. Ȧg

ζ) „ „ „ 10,53 p. C. „

η) „ „ „ 10,63 p. C. „

} deren Mittel 10,63 p. C. Ȧg ist. Die Formel (Ȧg Ḣ) $\bar{Da}_3$ verlangt 10,41 p. C. Ȧg.

Die Annahme der Wasseratome überall, wo mehr als ein Doppelatom Dammarsäure mit der Base verbunden ist, ist eine rein theoretische, da, wie gesagt, die Elementarverbrennung mit keinem Salze ausgeführt werden konnte. Sie ist hervorgegangen aus den vielfachen Analogien der Salzbildung, so wie, aus dem Umstande, dass bei den, 4 Atome (— 2 Doppelatome —) Dammarsäure enthaltenden Salzen (— mehrere so constituirte Bleisalze und Kupfersalze habe ich hier, als minder sichere, übergangen; s. *Dissertat. de resinis etc. p. 24 — 28* —) die Formel, bei Hinzufügung der Wasseratome, der Analyse näher tritt; — andererseits würde z. B. für die drei letzten Silber-Salze ε, ζ, η die Formel $\dot{A}g\ \bar{D}a_3$ etwas näher stimmen, da sie 10,94 p. C. Ag verlangt.

In der Bildung und Constitution der Salze aus Dammarylsäure oder Dammarylsäurehydrat hat sich, wie wir sehen, kein Unterschied gezeigt; dieselben Salze wurden aus beiden erhalten, so dass das Dammarylsäurehydrat als solches sich nicht mit Metalloxyden zu verbinden scheint.

Es sind demnach erhalten worden:

Neutrale Salze.

	Procente. Berechnet.	Gefunden.	
$AgO, \bar{D}a_2$	14,95 Ag	14,64 Ag 16,38 „ 16,87 „	Mittel 15,95 Ag.
$KO, \bar{D}a_2$ (mit bas. React.)	6,36 K	6,15 K 5,96 „	Mittel 6,05 K.

Saure Salze.

$(AgO, HO)\bar{D}a_3$ (ohne React.)	10,41 Ag	10,53 Ag 10,63 „ 10,73 „	Mittel 10,63 Ag.
$(KO, HO)\ \bar{D}a_3$ (mit saur. React.)	4,41 K	4,42 K 4,38 „	Mittel 4,40 K.
$(AgO, 2H\ O)\ \bar{D}a_4$	7,81 Ag	7,68 Ag.	

Die Gesetze der verschiedenen Bedingungen, unter denen diese verschiedenen Salze sich bilden, anzugeben, bin ich ausser

Stande. Ich habe sowohl unter scheinbar genau denselben Umständen verschiedene Resultate, als durch ganz abweichende Methoden gleiche erhalten. Doch will ich zur bessern Einsicht hier die Hauptmomente der erfolgten Salzbildungen zusammenstellen:

Dammarylsäure im feinsten Pulver mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen, mit Wasser gewaschen *bis zu dem Augenblicke,* dass dieses nicht mehr alkalisch reagirte, gab: $\dot{K}\,\bar{Da}_2$ (δ).

Dammarylsäurehydrat eben so mit Kali geschmolzen, durch längeres Auswaschen mit Wasser zersetzt, enthielt, als es analysirt wurde, nur noch 2,03 p. C. $\dot{K}$.

Dammarylsäurehydrat im feinsten Pulver mit überschüssigem Kalihydrat zusammengeschmolzen, das Product, unter *Vermeidung alles Wassers,* mit Aether behandelt, gab: $(\dot{K}\,\dot{H})\,\bar{Da}_3$ (α).

Dammarylsäurehydrat in Alkohol mit Kali gekocht, im Wasserbade eingedampft, mit *Aether* ausgezogen, gab: $\dot{K}\,\bar{Da}_2$ (γ).

Dammarylsäurehydrat in Alkohol mit Kali gekocht, in *Wasser geschüttet,* der Niederschlag mit *Aether* ausgezogen und eingedampft, gab: $(\dot{K}\,\dot{H})\,\bar{Da}_3$ (β).

Sicher erscheint hieraus nur die starke Verwandtschaft der Säure zum Kali, so dass bei überschüssigem Kali alle Dammarylsäure sich bindet, ferner, dass die Salze in Alkohol und Aether höchst löslich sind und durch Wasser allmählig zersetzt werden.

Bei den Silbersalzen waren Gesetze noch weit weniger zu erkennen.

Kalte Lösungen, welche die α Fällung gaben, bildeten in vielen Fällen keine Spur von Niederschlag, und nicht minder unregelmässig verhielten sich die heissen Lösungen. Zusatz von Ammoniak bewirkte mitunter Entstehung oder Vermehrung des Niederschlages, mitunter war er ganz ohne allen Einfluss. Eine ammoniakhaltige Harzverbindung fiel niemals. (Man kann aber eine Ammoniakseife der Dammarylsäure durch Schütteln derselben in Ammoniak erhalten.) — Die Silbersalze β und γ fielen gelatinös, δ, derselbe Körper, als fester Niederschlag; eben so α; andere fielen flockig; durch Mischung der kochenden Lösungen erhielt ich einmal einen compacten harzartigen gelben Niederschlag, welcher Silber enthielt, aber für die analytische Verbrennung zu gering war. — Das neutrale und das saure Silbersalz — welches, wie bemerkt, nicht auf Lakmus

reagirte — fielen unter scheinbar ganz gleichen Umständen. Zwar hatte ich zu letzterem eine *frische* Bereitung von Dammarylsäure benutzt, deren Lösung auch, ungleich der vorigen, Lakmus nicht röthete, und erhielt ich mit dieser in keinem Versuche das *neutrale* Salz; allein die in beiden Fällen gleiche Bereitung und die Elementaranalyse III, mit *dieser* Säure angestellt, sprechen für ihre Identität mit der früheren. — Die sehr verschiedene Bereitung der drei Partien *sauren Salzes* liegt vor Augen; das Farbenspiel bei der letzteren Partie aus dammarylsaurem Kali bemerkte ich bei keiner früheren; ein Kaligehalt in ihr war nicht zu entdecken; vielleicht rührte es aber von der S. 36 erwähnten Bereitungsart her, obgleich die Säure, verbrannt, keinen Rückstand zeigte.

Man könnte meinen, dass bei einem Uebermaasse von Dammarylsäure das saure Salz entstehe, allein ich habe ein Mal wie das andere Mal salpetersaures Silberoxyd allmählig zu jener hinzugefügt und einen Ueberschuss von demselben angewendet. Auch erhielt ich das Salz sowohl bei geringer als auch bei äusserst starker Concentration der Flüssigkeiten. Einmal brachte ich in eine höchst concentrirte Lösung von dammarylsaurem Kali fein gepulvertes salpetersaures Silberoxyd so lange, bis das im Kochen Aufgelöste sich wieder auszuscheiden begann, und erhielt nun beim Zusatz von ammoniakhaltigem Alkohol einen harzigen Niederschlag, der bald braun in's Violette wurde. Wässriges Ammoniak nahm aus dem getrockneten und gepulverten kein Silber auf; etwas über 100° fing das trockene Pulver an theilweise zu schmelzen, gab beim Verbrennen einen schwachen Farbenwechsel und enthielt nur 4,53 p. C. Ag O. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, in Wasser gegossen und ausgesüsst, gab reines Harz aus, kein Silber.

Das neutrale Silbersalz ist in Alkohol löslich, das saure wird von ihm in der Hitze zersetzt. Wasser zersetzt auch die Silbersalze sehr allmählig.

Die Hauptschwierigkeit der Salze besteht darin, dass Lösungs- oder Reinigungs-Mittel für sie nur solche aufzufinden sind, welche *zugleich* das unverbundene Harz auflösen, oder welche sie zersetzen. Auswaschen muss man deshalb die Salze möglichst wenig und vielmehr durch sorgfältiges Abpressen die

Reinigung bewirken. — Die Atomgewichtsverbrennung der Salze muss man sehr allmählig und *unter* der Glühhitze bewirken.

Krystallisationen habe ich nirgends, auch in der Kälte nicht erhalten. — Bemerkenswerth in Bezug auf die Lichtbrechung des Harzes ist wohl, dass ich in den Flüssigkeiten der sauren dammarylsauren Salze überschüssiges salpetersaures Silberoxyd nicht vom Lichte angegriffen fand.

Da man durch die selten und gering fallenden Niederschläge bei den Silbersalzen viel Harz unbrauchbar in den Flüssigkeiten zurückbehält, so ist zuweilen wünschenswerth, diess für neue Versuche zu gewinnen. Am besten fällt man hierzu das Silber mit in Alkokol gelöstem Salmiak vorsichtig aus, filtrirt ab, entfernt den Alkohol, wäscht etwaige Kali-, Ammoniak-Salze u. s. w. fort und kocht das Harz schliesslich mit Wasser aus. — Hat man dagegen feste *residua*, Niederschläge u. s. w., so verwandelt man durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure das Silber so weit möglich in Chlorsilber und wäscht dann mit heissem Ammoniak. Da hierdurch nicht alles Silber verschwindet, so schüttelt man in einem Kolben das gepulverte Harz sanft mit Ammoniakflüssigkeit und etwas Aether; Harz und Aether sammeln sich alsbald auf der Oberfläche, wo man die ölartige Flüssigkeit 24 Stunden lang sich abklären lässt, dann mit einer Pipette abnimmt, filtrirt und in Wasser auskocht. Aether löst kein Chlorsilber, löst jedoch salpetersaures Silberoxyd; sollte also in die Harzlösung noch etwas salpetersaures Silberoxyd eingegangen sein, so lässt es sich durch einen Tropfen in Aether gelöster Salzsäure entfernen. Hat man durch zu starkes Schütteln Ammoniakseife von Harz gebildet, so lässt man diese absetzen, zersetzt sie durch Salzsäure, wäscht aus und unterwirft das Harz auf's Neue der Behandlung mit Aether. — Die Dammarylsäure des Silbersalzes η ist aus solcher Behandlung hervorgegangen.

c) *Der Kohlenwasserstoff*, Da.

Man erhält ihn aus dem von der Dammarylsäure völlig befreiten Dammarharze durch Aether. Die hartnäckige Verfolgung von Reinigungsmethoden, ehe ich seine Natur erkannte, zeigte mir seine ausserordentliche Oxydabilität in Alkohol, Aether, wie in der freien Luft.

Als Aetherat zersetzt er sich auch im verschlossenen Raume. — Folgende Darstellungsmethode ist die beste: Man dampft die Aetherlösung, wie sie aus dem Filter abläuft — und sie ist anfangs höchst concentrirt —, ohne Wärme durch trockenen Luftzug schnell ab und wirft das Aetherat auf mehrere Secunden in siedendes Wasser, von welchem man es dann möglichst schnell unter der Luftpumpe durch Zulassen trockner Luft befreit. Dabei schwillt der Kohlenwasserstoff oft blumenkohlartig auf und lässt sich leicht trocknen; das Aetherat dagegen ist unter der Luftpumpe schwieriger. — Am besten bewahrt man den reinen Kohlenwasserstoff auf unter der Luftpumpe über Schwefelsäure.

Dieser Kohlenwasserstoff ist ganz weiss, sanft glänzend, amorph, ohne Geschmack und Geruch, leicht zerreiblich, ein leichtes voluminöses, nicht elektrisches Pulver, der Magnesia nicht unähnlich, in kaltem Aether und Oelen löslich. Bei 145° C. entweicht er, schmilzt aber erst bei 190°. Fliessend gleicht er einem klaren gelben Glase. Er ist in Alkohol veränderlich, aber nicht auflösbar; ich habe 0,046 Grm. des Rückstandes von Alkohol mit allmählig 1½ ℔ absol. Alkohol neu digerirt und gekocht. Es blieben ungelöst: 0,040 Grm. (Harz und Filter bei 60° getrocknet).

Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs.

I. 0,153 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,492 C̈ und 0,166 Ḣ;

II. 0,250 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,492 C̈ und 0,278 Ḣ;

III. 0,294 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,948 C̈ und 0,318 Ḣ;

IV. 0,217 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,700 C̈ und 0,243 Ḣ;

V. 0,2405 Grm. (durch Korkspuren verunreinigt) gaben, bei 100° getrocknet, 0,785 C̈ und 0,2575 Ḣ;

VI. 0,222 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,7185 C̈ und 0,2395 Ḣ;

VII. 0,1425 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,460 C̈ u. 0,152 Ḣ.

I.	III.	IV.	V.*)	VI.	VII.	Mittel.
C 87,60	87,93	87,96	89,02	88,26	88,04	C 88,28
H 12,05	12,01	12,44**)	11,89	11,98	11,85	H 11,97
99,65	99,94	100,40	100,91	100,24	99,89	100,25.

Die ersten 4 Analysen wurden sämmtlich mit einem sehr lange Zeit unter der Luftpumpe bewahrten Körper angestellt und enthalten als Zeichen einer bereits begonnenen Oxydation *weniger Kohlenstoff*; die letzteren drei wurden mit frisch bereitetem Dammaryl ausgeführt.

Hieraus ist nach dem durch die Dammarylsäure gegebenen Kohlenstoffatome die Formel des Kohlenwasserstoffes:

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 88,28	45 Atome C = 3375	C 88,23
H 11,97	72 „ H = 450	H 11,77
100,25	C_{45} H_{72} = 3825	100,00.

Diesen Kohlenwasserstoff habe ich der in Deutschland üblichen Nomenclatur gemäss *Dammaryl* genannt. — Seine Formel ist:

$$Da = C_{45} H_{72}.$$

Seiner Oxydation bin ich zu folgen bemüht gewesen. Ein nur wenig der Luft ausgesetztes Dammaryl gab:

0,237 Grm., bei 100° getrocknet, 0,758 C̈ und 0,245 Ḣ. Das entspricht 87,06 p. C. Kohlenstoff und 11,48 p. C. Wasserstoff und würde sich dem Zustande nähern, in welchem ein Doppelatom Dammaryl 1 Atom Wasser aufgenommen hätte, Da_2 Ḣ.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 87,06	90	C 86,96
H 11,48	146	H 11,75
O 1,46	1	O 1,29.

Dammaryl, in längeren Zwischenräumen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, gab, bei 100° getrocknet:

I. 0,2605 Grm. gaben 0,823 C̈ und 0,276 Ḣ;

II. 0,3225 Grm. gaben 1,0165 C̈ und 0,3415 Ḣ;

III. 0,3045 Grm. gaben 0,955 C̈ und 0,326 Ḣ.

*) Wie oben bemerkt, durch Korkspuren — nach der Wägung — verunreinigt.

**) Diesen zu hohen Werth verursachte eine auf äusseren Anlass bewirkte, unerwartete Verzögerung bei dem Vorrichten der Verbrennung.

	I.	II.	III.
C	86,16	85,96	85,53
H	11,76	11,76	11,89
O	2,08	2,28	2,58,

d. h. er ist allmählig der Verbindung von 1 Atom Dammaryl mit 1 Atom Wasser ganz nahe gekommen, Da Ḣ.

Mittel der drei Analysen.	Atome.	Berechnung.
C 85,88	45	C 85,72
H 11,87	74	H 11,74
O 2,25	1	O 2,54.

Ein in geschliffenem Stöpselglase unter Verschluss von Blase aufbewahrtes trocknes Dammarylätherat gab, bei 100° von allem Aether befreit:

zuerst: 0,2515 Grm. 0,7915 C̈ und 0,2645 Ḣ, das ist:

C	85,83
H	11,68
O	2,49,

und nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt: 0,287 Grm. 0,8965 C̈ und 0,305 Ḣ, das ist:

C	85,17
H	11,80
O	3,03,

wovon der erste Körper noch sehr gut mit der Formel Da Ḣ stimmt, der zweite schon mehr Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Dammaryl, das einige Zeit *warmer* und *feuchter* Luft ausgesetzt war, gab:

0,170 Grm. 0,5195 C̈ und 0,170 Ḣ, oder:

C	83,29
H	11,11
O	5,60,

was sich ausserordentlich den Zahlen nähert, welche eine Verbindung von 1 Atom Dammarylhydrat mit 2 Atomen Dammarylsäure geben würde, eine Verbindung, die, wie wir unten sehen werden, wahrscheinlich das natürliche Dammarharz selbst ist, (Da Ḣ) $\dot{Da}_2$.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 83,29	135	C 83,07
H 11,11	218	H 11,17
O 5,60	1	O 5,76,

und endlich erhielt ich dadurch, dass ich Dammaryl längere Zeit hindurch aufsteigenden Wasserdämpfen von 110° aussetzte, ein Harz von der procentischen Constitution der *natürlichen Dammarharze* selbst.

I. 0,1495 Grm. gaben 0,452 $\dot{C}$ und 0,155 $\dot{H}$;

II. 0,157 Grm. gaben 0,4745 $\dot{C}$ und 0,1635 $\dot{H}$.

	I.	II.	Mittel.	Analyse des natürlichen Dammarharzes.
C	82,45	82,42	82,4	C 82,5
H	11,51	11,65	11,5	H 11,3
O	6,04	6,02	6,0	O 6,2.

Es ist also augenscheinlich *im Dammarharze ein Kohlenwasserstoff enthalten, welcher durch Oxydation in feuchter warmer Luft sich zum natürlichen Dammarharze umbildet.*

Eine Partie Dammaryl setzte ich auf dieselbe Weise wie früher das ganze Harz der Berührung mit Chlor in *statu nascenti* aus. Die zu analysirenden Producte wurden mit Wasser vollständig erschöpft.

I. Da, acht Stunden hindurch gechlort, bei 120° bis 140° C. getrocknet, gab: 0,0446 Grm. 0,4884 Ag Cl = 0,120397 Chlor = 26,99 p. C. Chlor.

II. Da, 16 Stunden hindurch gechlort, bei circa 110° getrocknet; 0,413 Grm. gaben 0,5593 Ag Cl = 0,13786 Chlor = 33,38 p. C. Chlor.

III. Da, noch weiter gechlort, bei circa 110° getrocknet; 0,884 Grm. gaben 1,220 Ag Cl = 0,2982 Chlor = 33,73 p. C. Chlor.

Hiernach scheint das Dammaryl bis 34 p. C. Chlor aufzunehmen. Als ich jedoch die übrige Substanz für eine Elementaranalyse trocknete, bemerkte ich, dass bei einer Wärme von 120° bis 125° etwas Wasser entwich, und fand alsbald, dass die Substanz bei dieser Wärme in Zersetzung begriffen ist; es entwich bei gesteigerter Wärme etwas chlorige Säure (— nicht Chlor; Lakmus wurde nicht gebleicht —), während die weisse Farbe der Substanz keine Aenderung erlitt; erst bei 161° wurde sie stark gelb und verbrannte zwischen 180° und 190°. Demnach war schon bei der ersten Behandlung mit Chlor das Dammaryl wahrscheinlich völlig gesättigt, und es waren bei 130° C. bereits 6 bis 7 p. C. Chlor entwichen. — Dass die Substanz bereits bei 110° zersetzt worden sei (Analyse II und III), scheint weniger nothwendig anzunehmen, da die Verbindung bei 100° gebildet worden; eine Formel lässt sich jedoch natürlich nicht aufstellen.

d) *Das Halbhydrat*, $Da_2 \dot{H}$.

Nach dem Ausziehen des Dammarharzes mit Alkohol und Aether bleibt ein in beiden unlöslicher Körper zurück, welcher mit Aether eine graue, teigig-fliessende, den Aether energisch zurückhaltende Masse bildet. Getrocknet ist sie grau, glänzend, spröde, leicht zerreiblich, erweicht bei 205° C. und fliesst bei 215° braun und klar. Von Essigsäure, kaustischem Ammoniak und Kali wird sie nicht angegriffen, von warmem Terpentinöl und Schwefelsäure gelöst, von letzterer bald zersetzt. Der Körper in Wasser gekocht und bei 180° getrocknet, wurde verbrannt:

Elementaranalysen des Halbhydrates.

I. 0,297 Grm. gaben 0,942 $\ddot{C}$ und 0,313 $\dot{H}$;

II. 0,3435 Grm. gaben 0,0905 $\ddot{C}$ und 0,365 $\dot{H}$.

I.	II.	Mittel.
C 86,49	86,58	C 86,53
H 11,70	11,80	H 11,75
O 1,81	1,62	O 1,72.

Es scheint also derselbe Körper, dem wir bei schwacher Oxydation des Dammaryls an der Luft begegnet sind, $Da_2 \dot{H}$.

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 86,53	90 = 6750	C 86,96
H 11,75	146 = 912,5	H 11,75
O 1,72	1 = 100	O 1,29
	$C_{90} H_{146} O = 7762.$	

Es ist demnach zu betrachten als *Dammarylhalbhydrat* und seine Formel $Da_2 \dot{H} = (C_{45} H_{72})_2 \dot{H}$.

Auch dieser Körper ist übrigens, wie es von den früheren schon erwähnt wurde, in seinem Lösungsmittel nicht unzersetzlich. Ich habe 1,360 Grm. von dem mit Aether bereits erschöpften Körper mit neuen 10 Unzen Aethers gekocht und digerirt; sie verloren noch 0,181 Grm.

Wenn wir nun auf das *natürliche Dammarharz* als solches zurückgehen, so wird, nachdem wir seine Bestandtheile kennen gelernt, die Vermuthung natürlich erscheinen, dass das ganze

Harz ein aus Dammarylsäure, Dammaryl und Wasser bestehendes organisches Salz sei. Diese Vermuthung scheint durch das relative Verhältniss der constituirenden Elemente bestätigt zu werden.

Analyse des natürlichen Dammarharzes.	Atome.	Berechnung.
C 82,53	135 Atome C = 10125	C 83,07
H 11,29	218 „ H = 1362,5	H 11,17
O 6,18	7 „ O = 700	O 5,76
	C_{135} H_{218} O_7 = 12187.	

Das *natürliche Dammarharz* kann demnach betrachtet werden*) als:

$$(\mathrm{Da}\ \dot{\mathrm{H}})\ \bar{\mathrm{D}}\mathrm{a}_2 = (C_{45}\ H_{74}\ O) + (C_{45}\ H_{72}\ O_3)_2,$$

oder als:

$$C_{45}\ H_{72}\ H_2\ O,\quad 2\ C_{45}\ H_{72}\ O_3.$$

Die Gesetze der herrschenden Theorie des Chemismus gestatten nicht, eine Sauerstoffsäure mit einem sauerstofffreien Körper als Base verbunden zu denken, und man müsste demnach annehmen, bei der Zerlegung des Salzes durch Alkohol habe das eine ausscheidende Atom Säure dem Dammaryl das Wasser entzogen, indess das Dammaryl und das andere Atom Dammarylsäure neben einander zurückbleiben, — eine augenscheinlich sehr gezwungene Annahme. Natürlicher und in der That der Erfahrung entsprechender wäre es, sich vorzustellen, dass, wie mit den starken metallischen Basen 1 Doppelatom Säure zu neutralem Salze verbunden war, so hier ein einfaches Atom Säure mit einem ebenfalls einfachen Atome Dammaryl vereinigt ist, zu denen ein zweites Atom Säure mit basischem Hydratwasser hinzutritt; denn

---

*) Die Formel $\mathrm{Da}\ \dot{\mathrm{H}}_2\ \bar{\mathrm{D}}\mathrm{a}_2$ stimmt allerdings etwas näher mit der Analyse; sie gäbe:

Analyse.	Atome.	Berechnung.
C 82,53	135	C 82,31
H 11,29	220	H 11,17
O 6,18	8	O 6,52.

Allein das zweite Atom Wasser ist bei der Zerlegung des Harzes nicht gefunden worden und man müsste annehmen, es sei ihm z. B. durch den Alkohol entzogen u. s. w., was unthunlich erscheint. Auch wäre dann der Kohlenstoff *zu hoch gefunden* worden in der Verbrennung, was unwahrscheinlich ist. Gefunden hätten dann werden müssen im Dammarharze: Dammarsäurehydrat 69, Dammaryl 31 p. C.

wirklich sind nach einander dem Harze entzogen worden: Dammarylsäurehydrat, Dammarylsäure und Dammaryl.

Hierbei wird überall angenommen, dass der letztübrigbleibende Körper, das Dammarylhalbhydrat, sich erst durch Zerlegung vermittelst der angewandten *menstrua* aus dem Dammaryl bilde, und es hätten dann gefunden werden müssen bei dieser Construction des Salzes:

$D\bar{a}\,\dot{H}$	34,7 p. C., während gefunden *sind*	$D\bar{a}\,\dot{H}$	36 p. C.
$D\bar{a}$	33,8 p. C., in Durchschnittszahlen:	$D\bar{a}$	43 p. C.
Da	31,5 p. C.,	$Da_2\,\dot{H}$ + Da	21 p. C.
	100,0		100.

Jedoch, abgesehen davon, dass diese Procentzahlen, wie oben bemerkt, durchaus nicht mit analytischer Genauigkeit ermittelt und auch aus mehreren ziemlich abweichenden Versuchen zusammengestellt sind, lässt sich diese Verschiedenheit, wie es scheint, wohl erklären, wenn man sich der ungemeinen Oxydabilität des Dammaryls erinnert. Dass dieser Körper sich nicht nur hydrirt, wie wir durch Analysen gesehen haben, in Alkohol, Aether und in der freien Luft, sondern auch zu Dammarylsäure sich oxydirt, scheint schon aus seiner Umsetzung in die Constitution des natürlichen Harzes einleuchtend, und findet man, dass, so oft und so lange man das in Alkohol unlösliche Dammaryl mit heissem Alkohol behandelt, dieser stets eine neue geringe Menge Dammarylsäure aufnimmt, ein Umstand, der mich lange Zeit glauben liess, die Trennung der Substanzen nicht vollständig genug bewirken zu können. Diese Bestrebungen mögen zugleich der Grund sein, warum meine Bereitungen vielleicht weniger Kohlenwasserstoff lieferten, als bei einer schnelleren Bereitung möglich sein wird, und es müsste demnach angenommen werden, dass hierbei sich circa 8 p. C. Dammaryl zu Dammarylhalbhydrat und circa 10 p. C. Dammaryl zu Dammarylsäure oxydirten. — Bei einer neueren Bereitung brachte ich den mit Alkohol absol. bereits behandelten Körper in einen Mörser, um ihn zu zerreiben; hier zerfloss er sehr schnell an der Luft, und was nicht sogleich in den Kolben zurückgebracht werden konnte, *trocknete* eben so schnell zu einem festen weissen Pulver aus; dieses gab, mit Aether begossen, unter geringem Aufbrausen sogleich eine graue teigige Masse. Ich erhielt hiervon weniger Dammaryl als früher.

Nimmt man aber an, dass das Dammarylhalbhydrat eben sowohl ein im Dammarharze präexistirender Körper sei, was freilich sowohl dadurch, dass bei unmittelbarer Behandlung des Harzes mit Aether, wie bemerkt, gegen 6 p. C. davon gefunden werden, als auch durch die wahrscheinliche Entstehung des Dammarharzes unterstützt zu werden scheint, indem wir bei der Oxydation des Dammaryls in feuchter Luft ein Hydrat sich bilden sahen, so würde dieser Körper als Verunreinigung neben dem Salze nicht wohl gedacht werden können. Denn wollte man nur $\frac{1}{9}$ Atom hiervon dem Salze beigemengt annehmen, so würde $(Da\ \dot{H}\ \bar{Da}_2) + \frac{1}{9}\ Da_2\ \dot{H}$ doch schon verlangen:

	Analyse.
C 83,3	C 82,5
H 11,2	H 11,2
O 5,4	O 6,2.

Man müsste vielmehr annehmen, dass dieses Halbhydrat eben sowohl als das Dammaryl selbst als Base in die Constitution des Salzes eingegangen wäre und $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des Säureäquivalentes sättigte, so dass Dammaryl und Dammarylhalbhydrat zusammen, und gleichsam einander vertretend, 1 Aeq. Base in dem Salze bildeten. Unter dieser Voraussetzung würde z. B., wenn man die *gefundene* Menge von Dammarylhalbhydrat zum Anhalte nimmt, das Aequivalent Base gebildet werden von $\frac{2}{3}$ Dammaryl und $\frac{1}{3}$ Dammarylhalbhydrat, wobei dann hätten gefunden werden sollen:

$Da_2\ \dot{H}$	10,7 p. C.,	und gefunden sind:	$Da_2\ \dot{H}$	8 p. C.
Da	20,8 p. C.,		Da	13 p. C.
$\bar{Da}$	33,8 p. C.,		$\bar{Da}$	43 p. C.
$\bar{Da}\ \dot{H}$	34,8 p. C.,		$\bar{Da}\ \dot{H}$	36 p. C.,

so dass, die nicht analytische Bestimmtheit der Zahlen in Anschlag gebracht, nur eine Oxydation von circa 10 p. C. Da zu $\bar{Da}$ durch die *menstrua* übrig bliebe.

Die Formel des Harzes $(\frac{2}{3}\ Da,\ \frac{1}{6}\ Da_2\ \dot{H}) + \bar{Da}\ \dot{H} + \bar{Da}$ würde dann geben:

Dammarharz.	
Berechnung.	Analyse.
C 82,95	C 82,53
H 11,17	H 11,29
O 5,88	O 6,18.

Als Schlusssätze lassen sich demnach hinstellen:

Das Dammarharz ist in die Classe der organischen Salze zu rechnen; es ist gebildet aus einem Kohlenwasserstoffe, einem Oxyde des Kohlenwasserstoffes und Wasser.

Der Kohlenwasserstoff, Dammaryl, verändert sich in Alkohol und Aether und der freien Luft einerseits in Dammarylsäure, andererseits in ein Dammarylhalbhydrat; in der feuchten Luft macht er alle Oxydationsstufen bis zur Constitution des natürlichen Dammarharzes durch und verändert sich dann weiter nicht.

Das Dammaryl ist: $C_{45}\ H_{72}$ oder $9\ (C_5\ H_8)$.

Die Dammarylsäure ist: $C_{45}\ H_{72}\ O_3$.

Ueber die Entstehung des Dammarharzes lässt sich sagen, dass seine Primitivform der durch organische Lebenskraft *secernirte* Kohlenwasserstoff Dammaryl gewesen zu sein scheint, welcher in feuchter warmer Luft sich theilweise in Dammarylsäure umgewandelt und mit dieser verbunden habe, theilweise vielleicht unmittelbar auch in Dammarylhalbhydrat.

Da das Dammarharz in seinen physikalischen Eigenschaften der Typus einer Reihe von Harzen ist, dürften sich durch ähnliche Mittel in ähnlichen Harzen darstellbare Kohlenwasserstoffe auffinden lassen.

IV.

Beobachtungen aus der organischen Chemie.

Von

V. Dessaignes und ***J. Chautard.***

(Journ. d. Pharmacie et de Chim. XIII, p. 241.)

Das ätherische Oel der Matricaria parthenium.

Das Kraut der in den Gärten gezogenen *Matricaria parthenium* wurde zur Zeit der Blüthe gesammelt und die obere Hälfte desselben, Stengel, Blätter und Blüthen, destillirt. Die erhaltene Menge des ätherischen Oels war mittelmässig zu nennen.

Das in dem trocknen und heissen Jahre 1846 erhaltene Oel hatte bis zu dem folgenden Tage eine grosse Menge krystallinischer Schuppen von Stearopten abgesetzt, während sich in dem Oele vom Jahre 1845 keine Spur davon zeigte. Das Product der beiden Jahrgänge wurde gemischt und einer Temperatur von — 4—5° ausgesetzt, wodurch sich zahlreiche Krystalle zeigten. Das vom Oel getrennte Stearopten wurde stark zwischen Papier ausgepresst und darauf mehrere Tage lang der Luft ausgesetzt. Die anfänglich homogene und gleichsam hornartige Masse war körnig und bröcklig geworden und hatte ein krystallinisches Aussehen angenommen. Das gereinigte Stearopten war von starkem und reinem Camphergeruch. In einer Röhre im Oelbade erhitzt, schmolz es bei 175°. Das Sieden fing bei 204° an und ein in das Stearopten getauchtes Thermometer zeigte constant 204° bis zu dem Ende des Versuches, während ein in das Oel getauchtes Thermometer bis über 215° stieg. Dieses Stearopten wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

0,622 Grm. gaben:

$$C\ O_2 = 1{,}796 \text{ Grm.}, \quad H\ O = 0{,}5985.$$

	Gefunden.		Berechnet.
C	78,76	C	78,94
H	10,69	H	10,53
		O	10,53
			100,00.

Es ist demnach der Campher der Laurineen, dessen Gegenwart schon Proust in mehreren ätherischen Oelen der Labiaten nachwies und der in diesem Falle in einer Pflanze der Syngenesisten vorkommt. Das von dem Campher getrennte Matricariaöl wurde über Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

0,379 Grm. Substanz gaben 1,078 Grm. Kohlensäure und 0,354 Grm. Wasser, woraus folgt:

C 77,60
H 10,37.

Oel vom Jahre 1847, welches von selbst eine kleine Menge Campher abgesetzt hatte und über Chlorcalcium getrocknet worden war, gab:

0,400 Grm. Substanz = 1,1435 Grm. Kohlensäure und 0,382 Grm. Wasser, woraus folgt:

C 77,96
H 10,60.

Das Matricariaöl ist daher augenscheinlich ein Gemenge. elbst dasjenige, was abgekühlt worden war, enthielt noch eine trächtliche Menge Campher. Beim Erwärmen fing es an zu eden, gegen 160° stieg das Thermometer schnell bis auf 205°. r grösste Theil des Oeles destillirte zwischen 205—220° über d hinterliess einen gefärbten Rückstand. Die letztere Hälfte s zwischen 205 und 220° erhaltenen Productes setzte nach m Erkalten eine grosse Menge Campher ab, die getrennt wurde. s Oel wurde mehrmals über Aetzkalk destillirt und die Pro-cte fractionirt; es konnte kein Oel von constantem Siede-ncte erhalten werden. Alle zwischen 200 und 220° aufge-genen Antheile gaben nach dem Erkalten Campher und zuwei-n in solcher Menge, dass das Product der Destillation in dem lse der Retorte zu einer weichen Masse gestand.

Wir führen einige unserer Analysen an. 0,431 Grm. des i langsamer Destillation zwischen 160 und 168° erhaltenen els gaben:

1,3665 Grm. Kohlensäure und 0,449 Grm. Wasser, wo-us folgt:

C 86,46
H 11,58.

0,4035 Grm. des bei 170—180° erhaltenen Oels gaben: 1,269 Grm. Kohlensäure und 0,4075 Grm. Wasser, wo-us folgt:

C 85,77
H 11,22.

Von den Oelen, die bei 210—216° und bei 216—220° ergegangen waren, gaben 0,563 Grm. des ersteren 1,590 Grm. hlensäure und 0,519 Grm. Wasser, 0,437 Grm. des zweiten les 1,2325 Grm. Kohlensäure und 0,408 Wasser, woraus gt:

	I.	II.
C	77,02	76,92
H	10,24	10,37.

Das ätherische Matricariaöl enthält höchst wahrscheinlich, sser Campher, einen Kohlenwasserstoff der Formel C_5 H_8 und n Oel, das mehr Sauerstoff als der Campher enthält.

Neutraler äpfelsaurer Kalk.

Als wir Aepfelsäure nach Liebig's ausgezeichneter Methode darstellten, liess der Eine von uns ungefähr 100 Grm. neutralen äpfelsauren Kalk, der von körniger Beschaffenheit und eben ausgewaschen worden war, unter Wasser stehen. Nach Verlauf zweier Tage war dieses äpfelsaure Salz zum grössten Theil in kugelige Krystallmassen von mindestens einem Millimeter Durchmesser umgewandelt, welche in Folge von Rauhheiten auf ihrer Oberfläche ein igelähnliches Aussehen hatten, in feuchtem Zustande halb durchscheinend, nach dem Trocknen aber weiss und undurchsichtig waren. Dieser Formwechsel rührt von einer Wasseraufnahme des äpfelsauren Kalkes her. 0,898 Grammen lufttrocknes Salz wurden einer Temperatur von 150°, dann von 200°, aber wahrscheinlich nicht lange Zeit genug ausgesetzt. Es hatte 0,202 Grm. oder 22,49 p. C. Wasser verloren. Dieselbe Substanz gab 0,534 Grm. schwefelsauren Kalk oder 24,48 p. C. Kalk. 0,334 Grm. lufttrockenes Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,147 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 24,64 p. C. Kalk. Die Formel: $C_8 H_4 O_8$, 2 Ca O + 6 Aq. giebt 24,77 p. C. Kalk und 23,88 p. C. Wasser.

Dasselbe Salz wurde bei 100° in einem Luftstrom getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verlor.

0,868 Grm. gaben 0,480 Grm. kohlensauren Kalk, welche Menge 30,96 p. C. Kalk verlangte. Die Formel: $C_8 H_4 O_8$, 2 Ca O + Aq, giebt 31,93 p. C. Kalk.

Wir müssen bemerken, dass wir, als wir das nächste Jahr dasselbe äpfelsaure Salz darstellen wollten, nichts erhielten, und zwar ohne Zweifel deshalb, weil wir unterlassen hatten zu bemerken, unter dem Einflusse welcher Temperatur die Umwandlung vor sich gegangen war.

Valeramid.

Als der Eine von uns Gelegenheit hatte, eine kleine Menge Baldrianäther darzustellen, versuchte derselbe das Valeramid zu erhalten, das, so viel uns bekannt ist, bis jetzt noch nicht beschrieben worden war. Der Baldrianäther wurde in einem Gefässe mit 7—8 Volumen concentrirter Ammoniakflüssigkeit eingeschlossen. Die Reaction ging langsam vor sich; es bedurfte einer Zeit von vier Sommermonaten, während welcher das Ge-

fäss öfters umgeschüttelt werden musste. Als der Aether verschwunden war, wurde die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme abgedampft, wodurch man grosse, dünne, glänzende Krystallblättchen erhielt. Das Valeramid löst sich leicht in Wasser; es schmilzt über 100° und beginnt fast bei derselben Temperatur in Form sehr leichter, irisirender Schuppen zu sublimiren, von denen ein Theil sich an den Wänden der Röhre condensirt, ein anderer Theil aber durch den Luftstrom fortgerissen wird. Seine Lösung verhält sich gegen Reagenzpapiere indifferent. Platinchlorid bewirkt in ihr keinen Niederschlag und Kali entwickelt daraus kein Ammoniak. Nur durch Sieden und ätzendes Alkali entsteht ein schwacher Ammoniakgeruch.

0,616 Grm. Substanz gaben 1,3565 Grm. Kohlensäure und 0,607 Grm. Wasser, woraus folgt:

	Gefunden.		Berechnet.
C	60,05	C_{10}	59,41
H	10,94	H_{11}	10,89
		N	13,86
		O_2	15,84.

Buttersäure.

Der Eine von uns wies die Gegenwart dieser Säure in dem Wasser nach, welches auf gebrauchter Lohe gestanden hatte. Wir hätten sie gern analysirt, die uns übrigbleibende Quantität war aber zu gering, um gereinigt und getrocknet werden zu können. Der grösste Theil der Flüssigkeit war bei 140° überdestillirt, ein kleiner Theil nur siedete bei 160° und noch höher.

Die Säure wurde mit Ammoniak gesättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das Silbersalz sorgfältig gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. 0,991 Grm. hinterliessen beim Glühen in einem Porcellantiegel 0,531 Grm. oder 53,58 p. C. Silber. Die Waschwässer hatten einen grossen Theil des Salzes aufgelöst; nachdem sie concentrirt worden waren, erhielt man nach dem Erkalten ein weisses Salz in krümlichen Krystallen. Dieses Salz wurde gewaschen und getrocknet, und 0,871 Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0,491 Grm. oder 56,35 p. C. Silber. Es könnte demnach sein, dass die Säure der Lohe aus Valeriansäure und Metacetonsäure, in veränderlichen Verhältnissen gemengt, besteht.

Asparagin.

Das Asparagin findet sich nicht nur in den geschossten Wickenstengeln. Wir fanden dasselbe auch in dem Safte der Erbsen, Bohnen, Linsen, welche in einen Keller gesäet worden waren, und es ist sehr wahrscheinlich, dass das Asparagin noch in vielen andern Pflanzen der Familie der Leguminosen vorkommt. Neun und drei Viertel Liter Saft von geschossten Erbsen, deren Stengel ungefähr eine Länge von 50 Centimetern hatten, gaben durch wiederholte Concentrationen sehr wenig gefärbtes Asparagin, das sich leicht reinigen liess und nach dem Reinigen 83 Grm. wog. Es wurde mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt.

0,647 Grm. Substanz gaben 0,778 Kohlensäure und 0,380 Wasser, was in 100 Theilen beträgt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	32,07	32,53
H_{10}	6,66	6,52
N_2	18,61	—
O_4	42,66	—
	100,00.	

Diese Substanz war nur über Schwefelsäure getrocknet worden. Da sie als Pulver ein wenig warm mit dem Kupferoxyd gemischt wurde, so verlor sie jedenfalls eine kleine Menge Wasser. Dieselbe Bemerkung bezieht sich auch auf die folgenden Analysen, und je weniger heiss das Kupferoxyd gewesen war, desto beträchtlicher war der Wasserstoff und desto schwächer der Kohlenstoff.

I. 2,350 Liter Saft von Bohnen gaben 33 Grm. Asparagin, wovon 0,755 Grm. bei der Analyse 0,894 Grm. Kohlensäure gaben; das Wasser ging bei diesem Versuche verloren.

II. 0,756 Grm. Substanz gaben 0,887 Grm. Kohlensäure und 0,459 Grm. Wasser, woraus folgt:

	Gefunden.	
	I.	II.
C	32,31	31,99
H	—	6,74.

1,350 Liter Saft von Schminkbohnen, die in einem Keller gewachsen waren, gaben 7,40 Grm. reines Asparagin. 0,588 Grm. dieser Substanz gaben 0,7005 Grm. Kohlensäure und 0,352 Grm. Wasser, woraus folgt:

Gefunden.
C 32,48
H 6,65.

Wir säeten ferner Wicken, um Asparagin darzustellen. 7¼ Liter Saft gaben 67 Grm. reines Asparagin. Zehn Liter guter Samen erzeugten 409 Grammen. Wir liessen den Samen an einem dunkeln Orte, auf Hanf gestreut, der auf einem Brete ausgebreitet war und mittelst gewöhnlichem Wasser feucht erhalten wurde, keimen und wachsen. Die Stengel allein gaben drei Liter Saft, die 27 Grm. Asparagin erzeugten. Die Wicken haben also in diesem Falle fast dieselbe Menge Asparagin hervorgebracht, als wenn sie in Erde gesäet gewesen wären. Die Wurzeln hatten den Hanf durchbrochen und konnten leicht getrennt werden. Ihr Saft gab verhältnissmässig eben so viel Asparagin als der Saft der Stengel. Die Samenlappen waren noch in der Samenhülle eingeschlossen, wir trennten sie sorgfältig von den Stengeln und Wurzeln und suchten Asparagin, ohne jedoch, selbst bei Anwendung von Alkohol, dasselbe darin nachweisen zu können.

Georginenknollen, die während eines Sommers am Eingange eines Kellers lagen, hatten lange Stengel getrieben. Der Eine von uns hatte die Idee, in dem Saft dieser Stengel auch Asparagin zu suchen. Als der Saft bis zur Sirupsconsistenz abgedampft war, bildete sich in demselben nach mehreren Tagen eine kleine Menge Krystalle. Es wurden ferner Knollen zerrieben und ausgepresst, der abfliessende Saft gestand nach einer Stunde zu einer Masse. Sie wurde in Wasser zertheilt und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grosse Menge Inulin. Die filtrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, nach dem Erkalten gestand sie zu einer Masse von krystallinischem Aussehen, die sich weich anfühlte. Sie wurde mit gewöhnlichem siedendem Alkohol behandelt, der beim Erkalten Asparagin absetzte, das leicht zu reinigen war. Die durch diese beiden Operationen erhaltenen Krystalle wurden gemeinschaftlich gereinigt. Bei der Analyse gaben 0,689 Grm. Substanz 0,813 Grm. Kohlensäure und 0,412 Grm. Wasser, woraus folgt:

Gefunde .
C 32,15
H 6,64.

Die geschossten Stengel der Eibischpflanze liefern, wenn ihr Extract durch siedenden Alkohol ausgezogen wird, gleichfalls

Asparagin, in dem Saft der Kartoffelkeime konnten wir es jedoch nicht nachweisen. In demselben Keller und in derselben Erde, in welcher wir die Erbsen, Wicken und Bohnen gesäet hatten, liessen wir ferner Kürbissamen, Buchweizen und Hafer wachsen. Der Saft dieser verschiedenen Pflanzen lieferte uns durchaus kein Asparagin, wohl aber eine namhafte Menge von salpetersaurem Kali. Eben so verhielt es sich mit dem Saft der Kartoffelkeime. Wir überzeugten uns, dass die Erde des Kellers, die zu unsern Versuchen diente, salpetersaure Salze und hauptsächlich salpetersauren Kalk enthielt. Der Saft der Schminkbohnenstengel, der nur eine geringe Ausbeute an Asparagin gab, enthielt zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge salpetersaures Kali; dieses Beispiel ausgenommen, lieferten uns die Pflanzen, in welchen wir Asparagin fanden, keine Spur von salpetersaurem Kali in ihren Säften. Der abgedampfte Wickensaft setzt vor der Krystallisation des Asparagins ein krystallinisches, fast weisses Pulver ab, das hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht; durch Fäulniss bilden sich darin reichliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde; wenn durch Concentration des unveränderten Saftes fast alles Asparagin ausgeschieden worden ist, so bilden sich mit der Zeit neue Krystalle, die aus schwefelsaurem Kali bestehen.

Die ansehnliche Menge Asparagin, die wir im Laufe der vorstehenden Untersuchungen darstellten, erlaubte uns, einige allerdings noch unvollendete Versuche anzustellen, die der Eine von uns fortsetzen wird.

Eine siedende Lösung von Asparagin löst Silberoxyd sehr gut auf. Die filtrirte Lösung ist farblos, sie wurde über Schwefelsäure im Dunkeln abgedampft. Es entstand ein Haufwerk von Krystallen, die die Gestalt von Pilzen hatten, fast schwarz erschienen und das Licht gelbbraun durchfallen liessen. Sie wurden im leeren Raum getrocknet und in einem Porcellantiegel geglüht; 0,378 Grm. Substanz hinterliessen 0,173 Grm. Silber oder 48,94 p. C. Die Berechnung der Formel:

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5 + Ag\ O$$

giebt 48,53 p. C.

Das Asparagin treibt in der Siedehitze die Essigsäure aus einer wässrigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, jedoch nur langsam, aus. Durch Abdampfen über Schwefelsäure erhielten

wir eine gummiartige, farblose Masse, die nicht krystallisirte und nur sehr schwierig bei 100° zu trocknen war.

Quecksilberoxyd löst sich in einer heissen Asparaginlösung leicht auf. Die Auflösung ist farblos; wenn sie concentrirt ist, bewirkt Wasser in ihr einen weissen Niederschlag. Sie trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Als sie, behufs der Analyse, bei 100° getrocknet werden sollte, nahm sie eine dunkelgraue Farbe an und blähte sich auf. In diesem Zustande löste sie sich nicht völlig in Wasser, es blieb ein reichlicher, grauer Absatz, der beim Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure ein Goldblättchen beim Reiben weiss machte.

Zinkoxyd löst sich gleichfalls in einer siedenden Asparaginlösung. Nach dem Erkalten bilden sich weisse, schuppenförmige Krystalle. Als sie bei 100° getrocknet wurden, verloren sie keine wägbare Menge Wasser. 0,433 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, und aus der Lösung mittelst kohlensaurem Natron gefällt; der gut ausgewaschene und geglühte Niederschlag betrug 0,109 Grm. oder 25,17 p. C. Die Formel:

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5 + Zn\ O$$

giebt 24,77 p. C. Zinkoxyd.

Obgleich sich das Asparagin gegen Pflanzenpapiere indifferent verhält, hat es dennoch die Eigenschaften einer schwachen Säure, wenn auch das Asparagin keineswegs zu den Säuren zu rechnen ist. Gleichwie andere stickstoffhaltige neutrale Substanzen, wie z. B. der Harnstoff, der Leimzucker, verbindet sich das Asparagin mit Basen, so wie mit Säuren.

Asparagin und salpetersaures Silberoxyd in dem Verhältnisse der Formeln:

$$C_8\ H_{10}\ N_2\ O_8 + N\ O_5,\ Ag\ O$$

wurden mit einander aufgelöst. Die über Schwefelsäure und im Dunkeln abgedampfte Lösung gab an den Rändern der Schale eine sehr schöne, einer vielästigen, sehr zertheilten Flechte ähnliche Krystallisation. Am Boden derselben fanden sich reichlich Krystalle von reinem Asparagin. Die zwischen Papier gepressten, darauf über Schwefelsäure getrockneten und geglühten, ästigen Krystalle hinterliesen 41,33 p. C. Silber. Es ist augenscheinlich, dass die Krystalle, ungeachtet des Auspressens, eine überschüssiges Asparagin haltige Mutterlauge enthielten. Bei ei-

nem andern Versuche wurde mit dem salpetersauren Silberoxyd nur eine durch die Formel: $C_4 H_5 N O_4$ ausgedrückte Quantität Asparagin gelöst. Die stärker, als die vorige, concentrirte Lösung setzte nach dem Erkalten Scheiben ab, die, aus sehr feinen Krystallen bestehend, auf einander gelagert waren. Sie wurden ohne beträchtlichen Wasserverlust bei 100° getrocknet. 0,956 Grm. Substanz gaben 0,437 Grm. oder 45,71 p. C. Silber. Bei einem dritten Versuche gaben die Krystalle 45,78 p. C. Silber. Beim Auflösen in Wasser und Krystallisiren durch Abkühlung nahmen die Krystalle dieselbe Form an. 0,680 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,308 Grm. oder 45,29 p. C. Silber. Die diesen Zahlen entsprechende Formel ist: $C_8 H_8 N_2 O_6 + (N O_5, Ag O)_2$.

Eine durch die Formel: $C_4 H_5 N O_4$ ausgedrückte Gewichtsmenge Asparagin und salpetersaures Bleioxyd wurden gemeinschaftlich aufgelöst; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhielten wir aber nur eine gummiartige Masse, die nicht krystallisirte.

Es wurde ferner in einem Aequivalent Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt und gelinde erhitzt worden war, ein Aequivalent Asparagin $= C_8 H_{10} N_2 O_4$ gelöst und die Lösung über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Anfangs erschien eine beträchtliche Menge grosser Krystalle, die aus reinem Asparagin bestanden; das Uebrige gestand mit der Zeit zu einer farblosen, festen, nicht krystallinischen Masse. Durch kohlensauren Baryt wurde sie in unverändertes Asparagin und schwefelsauren Baryt zersetzt.

Eben so gelang es uns nicht, eine krystallinische Verbindung zu erhalten, als wir eine durch die Formel $C_4 H_8 N O_4$ ausgedrückte Gewichtsmenge Asparagin in durch die Formel Cl H ausgedrückter Chlorwasserstoffsäure lösten, Wasser hinzusetzten und die Lösung über Aetzkalk sich selbst überliessen. Das Ganze hatte sich in eine gummiartige, fast feste Masse von angenehm säuerlichem Geschmacke verwandelt, welche eine sehr kleine Menge Chlorammonium und ohne Zweifel Asparaginsäure enthielt. Das Uebrige wurde durch kohlensaures Natron in Chlornatrium und Asparagin zersetzt.

Es gelang uns, eine krystallisirte Verbindung von Asparagin mit Oxalsäure zu erhalten. Wir wogen sorgfältig und lösten zusammen auf, eines Theils 0,787 Grm. krystallisirte Oxalsäure

$= C_2 H O_4 + 2 H O$ und 0,9375 Grm. krystallisirtes Asparagin, andern Theils 0,7875 Oxalsäure und 1,875 Grm. Asparagin. Die beiden Mischungen wurden langsam abgedampft. In der zweiten bildeten sie zweierlei Krystalle; am Boden der Schale waren grosse Krystalle von unverbundenem Asparagin, die andern, sehr kleinen, obwohl sichtbaren Krystalle bildeten eine weisse Masse, die sich an den Rändern hinaufzog. Diese letzteren wurden durch Kreide zersetzt. Durch Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit erhielten wir eine Quantität Asparagin, die der des nicht verbundenen gleich zu sein schien. Das erste Gemenge, das eine durch die Formel $C_2 H_3 O_6 + C_4 H_5 N O_4$ ausgedrückte Quantität enthielt, bildete nur eine homogene Masse von sehr kleinen Krystallen. Sie wurden so lange in den leeren Raum gebracht, bis ein Aufenthalt von 24 Stunden ihr Gewicht nicht veränderte. Beim Wägen ergab sich, dass von 1,725 Grm. nur 1,388 Grm. zurückgeblieben waren. Der Verlust betrug 0,337 Grm., was drei Aequivalenten Wasser entspricht. Die Formel des oxalsauren Asparagins ist demnach: $C_2 H O_4 + C_4 H_4 N O_3$. Bei 100° getrocknetes oxalsaures Asparagin verliert nichts mehr von seinem Gewicht. Von den Rändern der Schale nahmen wir 0,403 Grm. des vorigen oxalsauren Salzes. Hatte die Verbindung nicht stattgefunden, oder war sie nicht nach der Formel: $C_2 H O_4 + C_4 H_4 N O_3$ vor sich gegangen, so hätten wir es mit einer nicht homogenen Masse zu thun gehabt. Es wurde mit Ammoniak neutralisirt und mittelst Chlorcalcium gefällt. Der gewaschene und mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln geglühte oxalsaure Kalk hinterliess 0,228 Grm. kohlensauren Kalk; wir haben demnach $C_2 H O_4 = 40{,}47$ p. C., die Berechnung giebt 40,54 p. C.

Aus den vorstehenden Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass das Aequivalent des Asparagins auf die Hälfte vermindert werden muss; auf diese Weise würden die Verbindungen dieses Körpers folgendermaassen dargestellt werden:

Krystallisirtes Asparagin $C_4 H_4 N O_3 + H O$,
bei 100° getrocknetes Asparagin $C_4 H_4 N O_3$,
Asparagin-Kali $C_4 H_4 N O_3 + C_4 H_3 N O_2, K O$,
Asparagin-Kupferoxyd $C_4 H_4 N O_3 + C_4 H_3 N O_2, Cu O$,
Aparagin-Silberoxyd $C_4 H_4 N O_3 + C_4 H_3 N O_2, Ag O$,
Asparagin-Zinkoxyd $C_4 H_4 N O_3 + C_4 H_3 N O_2, Zn O$.

salpetersaures Asparagin-Silberoxyd $N O_6$, $Ag O$, $C_4 H_4 N O_3$,
oxalsaures Asparagin $C_2 H O_4$, $C_4 H_4 N O_3$.

Schliesslich erwähnen wir zweier Reactionen, die der Eine von uns näher zu studiren beabsichtigt. Chlor zersetzt selbst bei diffusem Lichte das Asparagin leicht. Braunes Bleisuperoxyd greift es ebenfalls in der Siedehitze an und verjagt daraus Ammoniak. Es bildet sich dabei keine Asparaginsäure.

V.

Ueber Chloropikrin.

Von

Dr. **John Stenhouse.**

(Philosoph. Magazine, July 1848, p. 53.)

Wenn eine wässrige Lösung von Pikrinsäure in eine Retorte gebracht wird, die einen grossen Ueberschuss an unterchlorigsaurem Kalk enthält, so erwärmt sich die Mischung von selbst und es entwickelt sich zu gleicher Zeit ein aromatischer, stechender, die Augen heftig angreifender Dampf. Wird Wärme angewendet, so beginnt die Mischung zu sieden und es geht eine reichliche Menge eines farblosen, schweren Oeles zugleich mit Wasserdämpfen über, die sich in der Vorlage verdichten. Ich gebe diesem Oel den Namen *Chloropikrin*. Wenn die Mischung eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten worden war, so ist gewöhnlich sämmtliches Oel übergegangen; die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit ist vollkommen farblos, wenn sämmtliche Pikrinsäure zersetzt worden ist; ist aber die zurückbleibende Flüssigkeit von gelber Farbe, so geht daraus hervor, dass dieselbe noch unzersetzte Pikrinsäure enthält; durch Zusatz einer neuen Menge von unterchlorigsaurem Kalk kann daraus mehr Chloropikrin erhalten werden. Erhitzt man Pikrinsäure mit einer filtrirten Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, so bildet sich das Oel auf die bereits beschriebene Weise; zu gleicher Zeit wird eine gewisse Quantität kohlensaurer Kalk gefällt. Der Rückstand

in der Retorte enthielt keine Spur organischer Substanz, von Kohlensäure oder Chlorwasserstoffsäure; Chloropikrin scheint mithin das einzige Zersetzungsproduct zu sein. Das übergegangene Oel wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser, dem etwas kohlensaure Talkerde beigemischt war, von der anhängenden Säure befreit und darauf durch Digeriren über geschmolzenem Chlorcalcium, während einiger Tage, entwässert. Es wurde darauf aus einer kleinen Retorte vorsichtig im Sandbade destillirt; das reine Chloropikrin destillirt als ein farbloses, neutrales Oel mit starkem Lichtbrechungsvermögen über.

Kocht man Pikrinsäure mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt sich dieselbe in Chloranil, das zum grössten Theil in der Retorte zurückbleibt, und in Chloropikrin, das in die Vorlage übergeht. Das durch diesen Process erhaltene Chloropikrin ist stets unrein und enthält einige Chloranilkrystalle, die mit den Wasserdämpfen und dem Oel mit in die Retorte übergerissen worden sind; es lässt sich aber leicht durch vorsichtige Rectification mit Wasser reinigen.

Wird Pikrinsäure mit Königswasser gekocht, so zerfällt dieselbe ebenfalls in Chloropikrin und Chloranil; die Menge des Oeles ist aber weit bedeutender und die des Chloranils weit geringer, als wenn chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure angewendet worden wären. Dieselben Producte, nämlich Chloropikrin und Chloranil, bilden sich, wenn man einen Strom Chlorgas durch eine wässrige Lösung von Pikrinsäure leitet; die Pikrinsäure wird aber nur schwierig durch Chlor zersetzt und es bedarf einer drei- bis viertägigen Behandlung mit Chlor, um dieselbe vollständig zu zersetzen. Chloropikrin wird ebenfalls erzeugt, wenn man pikrinsalpetersaures Kali mit unterchlorigsaurem Kalk erhitzt. Chloranil kann weder durch Sieden mit Salpetersäure und Königswasser, noch durch unterchlorigsauren Kalk in Chloropikrin übergeführt werden.

Die zu diesen Versuchen angewendete Pikrinsäure war zum Theil mittelst Indigo, bei weitem der grössere Theil aber mittelst des gelben Gummiharzes von Botany-Bay erhalten worden; letztere Substanz kommt von *Xanthoroea hastilis* und kann in London, zu einem Schilling das Pfund, erhalten werden. Dieses Gummiharz giebt nahe die Hälfte seines Gewichtes Pikrinsäure; acht Unzen desselben gaben vier Unzen

Säure, welche letztere weit leichter gereinigt werden konnte als die mittelst Indigo dargestellte; sie enthielt jedoch etwas Oxalsäure und eine geringe Menge Nitrobenzoësäure. Dieses gelbe Gummiharz ist also bei weitem die ergiebigste Quelle der Pikrinsäure.

Der harzige Theil der Benzoë, aus welchem durch Kochen mit Alkalien alle Benzoësäure ausgezogen worden ist, giebt durch Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls eine grosse Menge Pikrinsäure; auf diese Weise lässt sich dieses ausserdem nutzlose Product mit vielem Vortheile verwenden. Ich habe ferner gefunden, dass der harzige Theil des Perubalsams beim Erhitzen mit Salpetersäure gleichfalls in Pikrinsäure übergeht, während ich durch gleiche Behandlung des Tolubalsams keine Säure erhalten konnte.

Wenn man die Chrysamminsäure von Schunck mit unterchlorigsaurem Kalke sieden lässt, so bildet sich Chloropikrin in reichlicher Menge und es steht zu erwarten, dass dasselbe auch bei der Styphninsäure von Will und Böttger oder der Oxypikrinsäure Erdmann's der Fall sein wird. Mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure werden diese Säuren in Chloranil und Chloropikrin umgewandelt.

Nach einer dieser Methoden erhaltenes Chloropikrin hat folgende Eigenschaften. Es bildet ein durchsichtiges, farbloses Oel, welches das Licht in hohem Grade bricht. Sein specifisches Gewicht = 1,6657. In verdünntem Zustande ist sein Geruch eigenthümlich aromatisch, in reinem, unverdünntem Zustande greift es die Nase und Augen eben so heftig als Chlorcyan oder Senföl an, obgleich die Wirkung nicht so anhaltend ist. Chloropikrin verhält sich gegen Lakmuspapier völlig neutral. In Wasser ist es beinahe unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen; beim Sieden mit diesen Säuren destillirt es unverändert über. Wird ein kleines Stückchen Kalium auf eine Quantität des Oeles in erhöhter Temperatur gebracht, so wird das Chloropikrin unter heftiger Explosion zersetzt; bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Kalium in das Oel, so findet keine Explosion statt und nach Verlauf zweier bis dreier Tage ist dasselbe in ein Gemisch von Chlorkalium und salpetersaurem Kali verwandelt.

Diese Salze geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Spur von salpetrigem Gase. Bringt man wässrige Lösungen der Alkalien mit Chloropikrin lange Zeit zusammen, so findet keine bemerkbare Reaction statt; wendet man aber eine weingeistige Lösung von Kali oder Natron an, so wird das Chloropikrin langsam zersetzt und es scheiden sich Krystalle von Chlorkalium und salpetersaurem Kali ab. Wird das Oel mit trocknem Ammoniakgas oder mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak gesättigt, so wird dasselbe in Chlorammonium und salpetersaures Ammoniak verwandelt; wässrige Ammoniaklösung aber ist fast ohne alle Wirkung.

Chloropikrin siedet bei 120° und kann einer Temperatur von 150° ausgesetzt werden, ohne dass es sich zersetzt. Es ist nicht brennbar. Leitet man das Oel in Dampfform durch eine Glasröhre, die nur bis weit unter der Glühhitze erwärmt ist, so wird dasselbe vollständig zersetzt; es entwickelt sich viel Chlor und Stickstoffoxyd und eine gewisse Menge des festen Kohlensuperchlorids $C_4\ Cl_6$, das sich in dem kälteren Theile der Röhre absetzt. Bei der Analyse des Chloropikrins sind einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Man muss eine sehr lange Verbrennungsröhre anwenden und den vorderen Theil derselben sieben bis acht Zoll lang mit einem Gemenge von reducirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen anfüllen. Die Verbrennung muss so langsam wie möglich ausgeführt werden, damit kein Stickstoffoxyd unzersetzt entweichen kann.

I. 0,2895 Grm. Oel gaben 0,071 Kohlensäure und 0,007 Wasser = 0,26 p. C. Wasserstoff.

II. 0,227 Grm. Oel gaben 0,0565 Kohlensäure und 0,005 Wasser = 0,22 Wasserstoff.

III. 0,2719 Grm. Oel gaben 0,0670 Kohlensäure.

IV. 0,2628 Grm. Oel gaben 0,0608 Kohlensäure.

I. 0,3746 Grm. Oel, mit Kalk verbrannt, gaben 0,9841 Chlorsilber = 0,2427 Chlor.

II. 0,552 Grm. Oel gaben 1,4515 Chlorsilber = 0,357 Chlor.

III. 0,5707 Grm. Oel gaben 1,5920 Chlorsilber = 0,373 Chlor.

IV. 0,468 Grm. Oel gaben 1,2245 Chlorsilber = 0,302 Chlor.

V. 0,3955 Grm. Oel gaben 1,034 Chlorsilber = 0,255 Chlor.

VI. Die Analyse des Oeles durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Kupferdrehspänen gab 350 Volumen Gas, das aus 116,5

Volumen Stickstoff und 234 Kohlensäuregas bestand. Diese Bestimmung entspricht genau einem Volumen Stickstoff und zwei Volumen Kohlensäure, was 7,78 p. C. Stickstoff gleich ist.

	Berechnet.		Gefunden.				
	Atome.		I.	II.	III.	IV.	V.
4 C	305,74	6,42	6,72	6,78	6,60	6,30	—
7 Cl	3098,55	65,11	64,80	64,83	64,53	64,47	65,34
2 N	354,08	7,44	7,78	7,78	7,78	7,78	—
10 O	1000,00	21,03	20,70	20,61	21,09	21,45	—
	4758,37	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Diese Analysen geben die Formel:

$$C_4\ Cl_7\ N_2\ O_{10}.$$

Die geringe Quantität des Wasserstoffs wurde hierbei unberücksichtigt gelassen, da sie als unwesentlich betrachtet werden konnte. Das zu diesen Analysen angewendete Chloropikrin war zu verschiedenen Zeiten dargestellt worden. Während dieser Versuche fiel mir die Aehnlichkeit auf, welche das Chloropikrin hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem nitro-chlorhaltigen Oele zeigt, das von Marignac durch Einwirkung von siedender Salpetersäure auf chlorwasserstoffsaure Chlornaphtalese erhalten worden war. Die Formel von Marignac's Oel ist C, Cl, N, O_4, und seine procentische Zusammensetzung:

1 At. Kohlenstoff	76,43	6,97
1 At. Chlor	442,65	40,39
1 At. Stickstoff	177,04	16,15
4 At. Sauerstoff	400,00	36,49
	1096,12.	

Es ist einleuchtend, dass, obgleich die Elemente dieselben sind, die procentische Zusammensetzung doch eine ganz andere ist. Ich stellte eine kleine Menge von Marignac's Oel dar, indem ich einen Strom Chlorgas während dreier Tage über geschmolzenes Naphtalin leitete und die entstandene Chlornaphtalese darauf mit Salpetersäure behandelte. Das Oel hatte sich nur sehr langsam gebildet und es war nöthig, die Chlornaphtalese länger als zwölf Stunden mit Salpetersäure zu kochen. Die Quantität des entstandenen Oeles war nur eine sehr geringe; der Geruch dieses Oeles war weit von dem des Chloropikrins verschieden und durchaus nicht so stechend. Ich stellte ferner eine gewisse Menge Nitronaphtalese durch Behandeln des Naphtalins mit Salpetersäure dar. Als ich diese Nitronaphtalese mit unterchlorig-

saurem Kalke kochte, erhielt ich kaum eine Spur von Chloropikrin und durch Behandeln mit Königswasser durchaus keine ölartige Substanz.

Der bemerkenswertheste Umstand in Bezug auf das Chloropikrin ist die grosse Anzahl organischer Substanzen, aus welchen dasselbe dargestellt werden kann:

I. Alle Substanzen, die Pikrinsäure erzeugen, nämlich Indigo und die von ihm herrührenden Körper, Salicin, Cumarin, Phenylhydrat, Kreosot, das gelbe Gummiharz von Botany-Bay, flüssiger Storax, Benzoëharz, Perubalsam u. s. w.

II. Alle Substanzen, welche Will und Böttger's Styphninsäure oder Erdmann's Oxypikrinsäure geben, wie Asa foetida, Galbanum, Ammoniakgummi, Sagapen, das Puree oder Jaune indien, die wässrigen Extracte von Brasilien-, rothem Sandel- und Campecheholz u. s. w.

III. Schunck's Chrysamminsäure und demgemäss die Aloë.

Ich stellte ausserdem Chloropikrin durch Sieden des Dammarharzes mit Salpetersäure und nachheriges Behandeln mit unterchlorigsaurem Kalke dar; ich erhielt es ferner durch Digestion der harzigen Verbindungen, die Chlor mit der Usninsäure bildet, mit Salpetersäure.

VI.

Ueber die Säuren der Pinusarten.

Von

A. Laurent.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXII, 459.)

Die Pininsäure und Sylvinsäure sind zuerst von H. Rose analysirt worden, der ihnen folgende Formel gab:

$$C_{40}\ H_{64}\ O_4,$$

ihre Salze wurden durch $C_{40}\ H_{64}\ O_4 + M_2\ O$ ausgedrückt.

Später zeigte Liebig, dass die Sylvinsäure $C_{40}\ H_{60}\ O_4$ enthielte, und ich meinerseits fand, dass die Pininsäure dieselbe Formel habe.

Vor ungefähr 6—7 Jahren, als ich das Harz der *Pinus maritima* aus der Haide von Bordeaux untersuchte, fand ich eine neue Säure, der ich den Namen *Pimarsäure* gab und welche dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehenden hatte. Wenn die Pimarsäure im leeren Raume destillirt wird, so verwandelt sie sich in Pyromarinsäure, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern; dieselbe Säure im krystallisirten Zustande erleidet noch eine andere isomere Modification, wenn sie längere Zeit hingestellt wird, und geht über in nicht krystallisirbare, amorphe Pimarsäure.

Die Salze aller dieser Säuren lassen sich alle durch folgende Formel ausdrücken: $C_{40}\ H_{60}\ O_4 + M_2\ O$, die jedoch nicht mit den von Gerhardt und mir aufgestellten Ansichten übereinstimmt.

Diese Salze sollten entweder $C_{40}\ H_{58}\ M_2\ O_4$ oder $C_{40}\ H_{62}\ M_2\ O_6$ enthalten. Die Salze, die von Rose und mir geprüft wurden, waren das Silber- und das Bleisalz. Da es bei einer neuen Analyse dieser Salze schwierig gewesen wäre, zu sehen, ob sie $H_2\ O$ mehr oder weniger enthielten, so versuchte ich zu bestimmen, ob diese Säuren bei ihrer Verbindung mit wasserfreien Oxyden Wasser abschieden, oder nicht. Zu diesem Zwecke mengte ich gepulverte Sylvin- und Pimarsäure mit frisch geschmolzener und gleichförmig gepulverter Bleiglätte. Das Gemenge wurde in einen gläsernen Trockenapparat gebracht und in einem Strome trockner Luft erwärmt; es entwich ein wenig Wasser, die Quantität entsprach aber nur ungefähr $\frac{1}{3}$ Atom. Ich glaubte, dass der Contact der Säure und des Oxydes nicht hinreichend sei, goss deshalb ein wenig Aether auf das Gemenge und erwärmte darauf bis auf 140°.

1,000 Grm. geschmolzene Pimarsäure verlor 0,028 Wasser.

1,000 Grm. geschmolzene Sylvinsäure verlor 0,034 Wasser.

1,000 Grm. geschmolzene Pimarsäure, für sich bis auf 140° erhitzt, verlor 1 Milligramm.

1,000 Grm. geschmolzene Sylvinsäure, für sich bis auf 140° erhitzt, verlor 2 Milligramme.

Nach der Formel:

C_{40}	3000,0	
H_{58}	362,5	
$H_2\ O$	112,5	= 3,00
O_3	300,0	
	3775,0	

hätte der Verlust 3,00 betragen müssen. Die Salze der genannten Säuren müssen daher durch C_{40} H_{58} M_2 O_4 oder durch C_{20} H_{29} M O_2 ausgedrückt werden.

In den Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, dass die Sylvinsäure in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Da die Pyromarinsäure in gleichschenkligen, dreieckigen Tafeln krystallisirt, so habe ich sie als besondere Säure betrachtet. Ich hatte Gelegenheit, die Sylvinsäure zu sehen, und fand an derselben dieselbe Form wie bei meiner Pyromarinsäure. Mitscherlich, dem ich eine Probe der letzteren zeigte, hat sie ebenfalls an ihrer so merkwürdigen Form für Sylvinsäure erkannt.

Die Pimarsäure ist die natürliche Säure, welche aus der *Pinus maritima* ausfliesst. Wenn sie erwärmt wird, um das Terpentinöl abzuscheiden, so bleibt ein Harz zurück, das gewöhnlich aus einem Gemenge von Pimarsäure und Sylvinsäure besteht. Was die amorphe Pimarsäure anbelangt, so wäre es möglich, dass sie identisch mit der Pininsäure ist, wenn diese letztere wirklich aus Alkohol nicht krystallisirt.

Es ist daher nothwendig, auch die Harze zu untersuchen, die aus anderen Pinusarten ausfliessen, um sich zu versichern, ob dieselben Pimarsäure oder Sylvinsäure enthalten, oder ob letztere nicht ein Product der Einwirkung der Wärme auf erstere sei. In Betreff der Pininsäure müsste gleichfalls noch gesehen werden, ob dieselbe in dem frischen Fichtenharz existirt, oder ob sie von einer Modification der Pimarsäure, unter Mitwirkung der Zeit, herrühre.

Ich erinnere, dass die krystallisirte Pimarsäure sich mit der Zeit in amorphe Säure oder in Pininsäure umwandelt, während die geschmolzene Säure keine Veränderung erleidet. Wenn die Pimarsäure völlig rein ist, so kann sie nach dem Schmelzen zum Theil krystallisiren; arbeitet man mit ungefähr zehn Grammen, so nimmt die Säure das Körnige des Zuckers an. Hat man eine geringere Quantität, so bleibt sie nach dem Erkalten durchscheinend und glasartig.

Ich zeigte, dass die aus Alkohol krystallisirte Säure sich ungefähr in dem Zehnfachen ihres Gewichtes dieser Flüssigkeit auflöst, während dieselbe Säure, wenn sie geschmolzen gewesen und dann gepulvert worden war, sich unmittelbar in einem gleichen Volumen Alkohol auflöst, sich aber sogleich aus der Lösung abscheidet und in die krystallisirte, in zehn Theilen Alkohol lösliche Modification übergeht.

Die durch Schmelzen krystallisirte Säure verhält sich mit Alkohol fast wie die Säure, die aus dieser Flüssigkeit krystallisirte.

Nitromarinsäure.

Ehemals bezeichnete ich mit dem Namen *Azomarinsäure* ein Product, das ich durch längere Zeit hindurch fortgesetztes Behandeln

der Pimarsäure mit siedender Salpetersäure erhalten hatte. Ich wiederholte denselben Versuch, mit dem Unterschiede jedoch, das Sieden nur 7—8 Minuten lang fortzusetzen. Das mit Wasser gewaschene, darauf in Alkohol gelöste und aus der Lösung wieder mit Wasser gefällte Product gab mir bei der Analyse fast dieselben Zahlen, wie ich schon bei der ersteren Operation erhalten hatte.

	Alter Versuch.	Neuer Versuch.
C	57,2	57,0
H	5,6	5,9
N	7,2	7,1
O	30,0	30,0
	100,0	100,0.

Diese Säure ist gelb, amorph, harzähnlich und durch die Wärme unlöslich, sie wird weich und zersetzt sich bei angehendem Schmelzen. Ihr Ammoniaksalz, welches sich leicht löst, lässt sich zu durchscheinenden, orangerothen Tafeln trocknen. Das Bleisalz ist in Alkohol wenig löslich und enthält 32,8 und 33,4 Blei.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

C	40	3000	56,87
H	52	325	6,15
N	4	350	6,60
O	16	1600	30,38
		5275	100,00.

Bleisalz:

$C_{40}\ H_{48}\ N_4\ O_{16}$	5250	66,88
Pb_4	2600	33,12
	7850	100,00.

Da sich das Bleisalz beim Erwärmen leicht abbrennt und die nitromarinsauren Salze von gelber Farbe sind, so muss der Stickstoff in ihnen als Untersalpetersäure $N\ O_2 = X$ enthalten sein. Die Nitromarinsäure würde $C_{40}\ H_{52}\ X_4\ O_8$ und von $C_{40}\ H_{56}\ O_8$ abgeleitet sein.

Mit der Pimarsäure $C_{40}\ H_{60} + O_4$ als einbasische Säure verglichen, hat man:

Marinsäure $C_{40}\ H_{58}\ O_2 + O_6$, zweibasische Säure,

Nitromarinsäure $C_{40}\ H_{52}\ X_4\ O_2 + O_6$, zweibasische Säure.

Daraus sieht man, dass die Pimarsäure unter dem Einflusse der Salpetersäure erst H_4 gegen O_2 austauscht, dann zwei andere Sauerstoffatome absorbirt und in (unbekannte) zweibasische Marinsäure übergeht. Letztere tauscht endlich H_4 gegen sein Aeq. X_4 aus und verwandelt sich in Nitromarinsäure.

Die vorhergehenden Formeln sind, vereinfacht, folgende:

Pinin-, Sylvin- und Pimarsäure $C_{20}\ H_{30} + O_2$;

Salze $C_{20}\ H_{29}\ M + O_2$;

Nitromarinsäure $C_{20}\ H_{26}\ X_2\ O + O_3$;

Salze $C_{20}\ H_{24}\ M_2\ X_2\ O + O_3$.

VII.

Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle.

Von

Poggendorff.

(Berichte der Berl. Acad.)

Der in einer Silberlösung unter gewissen Umständen am negativen Pol der galvanischen Batterie entstehende schwarze Niederschlag ist zuerst von Priestley beobachtet, darauf von Ritter, Brugnatelli, Ruhland und Anderen. Ritter sagt, man erhalte ihn aus jeder so weit verdünnten Silberlösung, dass die Quantität Wasserstoff, welche die Säule am negativen Pole liefert, nun nicht mehr Silberoxyd genug am Orte seines Austritts vorfindet, um diess Oxyd blos zu reduciren, hinzusetzend, der überflüssige Wasserstoff verbinde sich dann mit dem reducirten Silber zu schwarzem Wasserstoffsilber. Brugnatelli und auch Priestley erhielten die Substanz im blossen Wasser, welches sie zwischen den aus Silberdrähten gebildeten Polen elektrolysirten; das Verfahren kommt indess auf das erstere zurück, da sich durch Oxydation und Auflösung des positiven Drahts in dem offenbar nicht ganz reinen Wasser zuvor eine silberhaltige Flüssigkeit bildete, die dann wieder vom Strom zersetzt wurde.

Im Ganzen kann ich die Angabe Ritter's bestätigen, namentlich für die wässrige Lösung des salpetersauren und des schwefelsauren Silberoxyds und für die ammoniakalische Lösung sowohl dieser beiden Salze als auch des Chlorsilbers; alle diese Lösungen gaben mir bei gehöriger Verdünnung den in Rede stehenden schwarzen Niederschlag, ja es war sogar der Fall mit ungelöstem Chlorsilber, in welches ich, nach Uebergiessung mit verdünnter Schwefelsäure, die beiden Polplatten oder auch nur die negative (während die positive in der Säure stand) gestellt

hatte. Dagegen erhielt ich ihn nicht aus einer Lösung von Cyansilber oder Chlorsilber in Cyankalium; wie verdünnt auch die Flüssigkeit sein mochte, immer entstand auf der als negativer Pol dienenden Platinplatte jener unkrystallinische mattweisse Ueberzug, auf welchem bekanntlich das galvanische Versilbern beruht.

Nächstdem kann ich bestätigen, was Kastner freilich nur sehr undeutlich ansgedrückt hat, indem er es auf Längs- und Querdurchmesser der Flüssigkeit zurückführen will, dass nämlich die Bildung des schwarzen Niederschlags, ausser der Verdünnung der Lösung, wesentlich abhängt von der Stromstärke und zwar nicht sowohl von der Stärke des Stroms im Ganzen, als vielmehr von der in seinen einzelnen Puncten, von der eigentlichen Strom-Intensität. Eine und dieselbe sehr verdünnte Lösung kann einen weissen oder einen schwarzen Niederschlag geben, je nachdem diese Intensität schwach oder stark ist; ja sie kann es sogar gleichzeitig, sobald diese Intensität nicht an allen Puncten der fällenden Polplatte gleich gross ist.

Eine Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes im 100 fachen Gewichte Wasser giebt z. B. zwischen Platinplatten von mässiger Grösse, die mit Einem Grove'schen Becher verbunden sind, einen weissen Niederschlag; dagegen entsteht ein schwarzer, wenn man hinter jenem einem Becher noch einen zweiten hinzufügt. Vergrössert man nun die negative Platte in gehörigem Maasse, so erhält man wiederum einen weissen Niederschlag, und dieser weicht abermals einem schwarzen, sowie man durch Zusatz einiger Tropfen Säure die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit erhöht.

Nimmt man die negative Platte etwas gross, die positive dagegen klein oder ersetzt diese durch einen blossen Platindraht, so findet man, dass die dem positiven Pol gerade gegenüberstehenden Theile der negativen Platte sich dunkel oder schwarz beschlagen, während die seitlichen, ihm ferner liegenden Theile einen mehr oder weniger weissen Ueberzug bekommen.

Selbst bei gleich grossen Platten und ohne irgend etwas an der Vorrichtung zu ändern, bilden sich im Laufe des Zersetzungsprocesses Niederschläge von verschiedener Farbe. Ist *die Lösung* neutral und der Strom nicht zu stark, so kann man

beobachten, dass der allererste Niederschlag weiss ist; an der Rückseite der Platte bleibt er es sogar längere Zeit; an der Vorderseite dagegen wird er sehr rasch durch einen schwarzen ersetzt, der sich über ihn ablagert und, besonders an den Rändern der Platte, in warzen- oder blumkohlartigen Formen bald ansehnlich vergrössert, dabei aber auch stellenweise wieder eine mehr oder weniger helle Farbe annimmt. Letzteres ist besonders der Fall, wenn der wulstige Niederschlag sich bis zu den Wänden des Glases ausdehnt und somit dem Strom in der Flüssigkeit ein Hinderniss darbietet. Dann kann es geschehen, dass der Rand und die Rückseite sich mit einem weissen Niederschlag bekleiden, während die Mitte der Vorderseite einen schwarzen absetzt.

Der Farbencontrast ist bisweilen ungemein auffallend. Ich habe schon den Fall gehabt, dass auf der Polplatte ein rabenschwarzer Niederschlag neben einem aus silberweissen Kryställchen gebildeten auf's allerschärfste abgegrenzt war, und ein ander Mal, da derselbe Umstand bei einem als Pol dienenden Draht eintrat, zeigte der wulstige Niederschlag, der wohl einen Zoll im Durchmesser haben mochte, als er nahe bis zum Boden des Glases hinabgewachsen war, von unten gesehen, fast den Anblick der preussischen Kokarde, nur dass das Weiss die Mitte einnahm.

Es ist beinahe unmöglich, die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei diesem Processe auftreten, im Detail zu beschreiben; aber es ist auch unnöthig, da sie alle ihre Erklärung ganz einfach darin finden, dass dort, wo die Strom-Intensität hinreichend gross ist, ein dunkler, und wo sie es nicht ist, ein mehr oder weniger heller und selbst silberweisser Niederschlag entsteht.

Um sicher zu sein, dass die negative Polplatte sich überall und fortwährend mit einem Niederschlag von vollkommen schwarzer Farbe bekleide, muss man dem Strom eine solche Stärke geben, dass zugleich mit der Bildung des Niederschlags eine stetige Wasserstoffentwickelung stattfindet. Man erreicht diess, wenn man eine Batterie von zwei Grove'schen Bechern anwendet, ferner die verdünnte Silberlösung, welche etwa ein Procent Silbersalz enthalten mag, ein wenig ansäuert, und endlich die Polplatten nicht zu gross nimmt, etwa so, dass sie der Flüssigkeit

eine Fläche von einigen Quadratzollen darbieten. Doch darf man selbst dann den Process nicht so lange fortsetzen, dass der Niederschlag sich nahe bis zu den Wänden des Gefässes ausbreitet; sonst wird er dessenungeachtet an diesen Stellen heller und selbst weiss.

Die Polplatten können entweder beide von Platin oder Silber sein, oder auch die eine von Platin und die andere von Silber. Ist die positive Platte von Platin und die Lösung eine neutrale oder saure, so bildet sich an dieser Platte das sogenannte Silberhyperoxyd, das aber bekanntlich auch Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, falls das gelöste Silbersalz ein salpetersaures oder schwefelsaures war. Aus der ammoniakalischen Lösung dieser Salze bildet das Hyperoxyd sich nicht, und eben so wenig entsteht es aus der neutralen oder sauren, wenn die positive Platte von Silber ist; vielmehr wird diese Platte während des elektrolytischen Processes angegriffen und fortgelöst, in dem Maasse, als sich am negativen Pol der schwarze Niederschlag ablagert und Wasserstoff entwickelt.

Es ist indess keineswegs nothwendig, dass zugleich mit der Bildung des schwarzen Niederschlags eine Wasserstoffentwickelung stattfinde. Durch zweckmässige Regulirung der Stromstärke kann man kleine Mengen eines vollkommen schwarzen Niederschlags erhalten, auch ohne dass irgend ein Gasbläschen mit demselben zum Vorschein kommt.

Dieser Fall ist vorzüglich geeignet, die sonderbare und meines Wissens bisher noch nicht beschriebene Erscheinung zu beobachten, welche zur gegenwärtigen Untersuchung näheren Anlass gegeben hat. *Ist es nämlich geglückt, die negative Platte in angeführter Weise mit einer dünnen Schicht des schwarzen Niederschlags zu bekleiden, und man öffnet nun die Kette an einer beliebigen Stelle, ohne die Platte irgend wie zu erschüttern oder sonst zu bewegen, so sieht man plötzlich, wie wenn ein Blitz die Masse durchführe, die schwarze Farbe derselben in eine schmuzig grau- oder gelb-weisse übergehen, und dabei ist von einer Gasentwickelung auch nicht das Mindeste wahrzunehmen.*

Dieselbe Farbenwandlung tritt ein, wenn man die negative Platte mit dem daransitzenden Niederschlag zur Flüssigkeit herauszieht, und sie erfolgt überhaupt immer bei Unterbrechung des

Stroms, der schwarze Niederschlag mag ohne oder mit Wasserstoffentwickelung gebildet worden sein; nur fällt im letzteren Falle das Grauweiss, welches er annimmt, mehr in's Dunkle.

Je grösser die Masse des Niederschlags ist, desto später und langsamer erfolgt die Farbenwandlung. Massen von etwas beträchtlichem Volumen kann man mit der Platte, woran sie sitzen, auf einige Zeit an die Luft bringen, ohne dass der Farbenwechsel eintritt, aber er bleibt nicht aus und durchglimmt, einmal angefangen, immer ziemlich rasch das Ganze, bis Alles in ein Grau verwandelt ist.

Was einmal die Farbe verändert hat, lässt sich nicht wieder in Schwarz verwandeln. Hat man die negative Platte unberührt in der Flüssigkeit gelassen, und man schliesst nach der Oeffnung die Kette abermals, so lagert sich auf den weisslich gewordenen Niederschlag wiederum ein schwarzer ab, aber der weissliche bleibt unverändert.

Ich habe diesen Farbenwechsel bei jeder Art des schwarzen Niederschlags beobachtet. Am hellsten ist die Farbe nach dem Wechsel, bei dem aus einer neutralen oder sauren Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Silberoxyds erhaltenen Niederschlag; dunkler ist sie bei dem aus einer ammoniakalischen Lösung dieser Salze dargestellten, und am dunkelsten bei der Masse, in welche sich ein mit verdünnter Schwefelsäure übergossenes Chlorsilber zwischen den Polen der Batterie verwandelt. Bei dieser ist der Farbenwechsel sehr schwach, und das Grau, welches die Masse nach der Unterbrechung des Stromes zeigt, erst bei einiger Aufmerksamkeit von dem anfänglichen Braunschwarz zu unterscheiden, welches, wenn man bei Kerzenlicht oder am Tage hinter einem rothen Vorhang arbeitet, einen schönen Contrast zu dem noch unzersetzten schneeweissen Chlorsilber darbietet*).

---

*) Diese Zersetzung des *Chlorsilbers* liefert ein interessantes Beispiel von elektrolytischer Wirkung des galvanischen Stroms auf eine unlösliche Substanz, indem sie bei frisch gefälltem, noch feuchtem Chlorsilber rasch und vollständig geschieht. Sie ist aber auch von praktischem Interesse, denn wenn es sich darum handelt, reines Silber zum Behufe der Wiederauflösung zu gewinnen, möchte es kaum einen einfacheren Weg geben, als eben den galvanischen. Schon Fischer hat i. J. 1812 darauf aufmerksam gemacht (Gilbert's Ann. Bd. 42, S. 90),

Niemals ist die Farbe des veränderten Niederschlags das reine Weiss der kleinen Krystalle, die sich aus einer concentrirten Silberlösung abscheiden, sondern es ist ein weissliches oder gelbliches, mehr oder weniger dunkles Grau, und eben so wenig zeigt sich darin etwas Krystallinisches. Durch beide Eigenschaften unterscheidet sich dieser metamorphosirte Niederschlag wesentlich von dem, der gleich anfangs in einer verdünnten Lösung rein weiss auftritt und sich unter der Loupe oder schon mit blossen Augen als ein Aggregat von Krystallen erweist.

Dennoch ist der hellgraue Niederschlag offenbar nichts Anderes als metallisches Silber, denn streicht man ihn mit dem Nagel oder Polirstahl auf Papier aus, so nimmt er den schönsten Silberglanz an, und schaltet man ein so gebildetes Plättchen in den galvanischen Strom ein, indem man die Spitzen zweier mit der Kette verbundenen Drähte darauf setzt, so erweist es sich als ein vortrefflicher Leiter.

Es fragt sich nun wohl, was denn der schwarze Niederschlag sei? Gewöhnlich wird derselbe für *Silberhydrür* gehalten; ich habe indess schon angeführt, dass er, bei Ausschluss von Wasserstoffentwickelung gebildet, nicht die mindeste Gasblase entlässt, wenn er in den weisslichen Zustand übergeht. Da nun der weissliche Niederschlag unzweifelhaft metallisches Silber ist, so wird man nothwendig zu dem Schluss geführt, dass auch der schwarze nichts Anderes sei, nichts als *Silber in höchst fein zertheiltem Zustand.*

Hiergegen spricht nun freilich die Angabe Priestley's, dass sich durch Erhitzung des schwarzen Niederschlags Wasserstoff aus demselben abscheiden lasse. Allein ich muss diese Angabe geradezu für einen Irrthum erklären, denn da jener Niederschlag nur während des Stroms Bestand hat, so kann weder Priestley,

---

nur ist das von ihm angegebene Verfahren mangelhaft. Am besten verfährt man so, dass man das noch feuchte Chlorsilber in einen Platintiegel oder Silberkessel schüttet, es darin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter und 9 Thl. Wasser) übergiesst, einen mit derselben Flüssigkeit gefüllten porösen Thoncylinder hineinstellt, und in diesen wiederum einen Cylinder oder eine Platte von amalgamirtem Zink anbringt. Verbindet man nun das Zink durch einen Kupferdraht mit dem Platin oder Silber, so erfolgt die Reduction des Chlorsilbers mit Leichtigkeit, ohne dass man es einmal umzurühren braucht.

noch irgend ein späterer Physiker, zumal sie seine merkwürdige Umwandlung ausser Acht liessen, denselben im unveränderten Zustande untersucht haben.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, einen Weg aufzufinden, das sogenannte Hydrür in unverändertem Zustande zu erhalten; aber vergebens. Manchmal gelang es zwar, aus der neutralen Lösung des salpetersauren Silberoxyds kleine Mengen eines dunkeln Niederschlags zu erhalten, aber ganz schwarz und ganz frei von helleren Partien war er doch nie. Am besten fand ich es noch, eine etwas angesäuerte Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd zwischen Platinplatten, von denen die positive innerhalb eines porösen Thontiegels zur Verhütung des Hyperoxyds in blosser Säure stand, vollständig zu zersetzen, und dann, wann diess geschehen war, noch vor der Unterbrechung des Stroms schnell einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit einzuspritzen. Allein selbst der auf diesem Wege erhaltene Niederschlag ist nicht vollkommen schwarz, sondern nur sehr dunkel grau, und er besteht offenbar blos aus metallischem Silber, da er, mit dem Polirstahl gestrichen, den schönsten Silberglanz annimmt.

Eine merkwürdige Eigenschaft dieses dunkelgrauen Silberpulvers besteht darin, dass es, im feuchten und selbst im trocknen Zustande mit sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure übergossen, sogleich eine viel hellere Farbe annimmt, ohne dass sich Gas entbindet oder etwas löst.

Diese Eigenschaft scheint mir den näheren Grund von der Farbenwandlung zu liefern, welche der schwarze Niederschlag am Orte seiner Bildung beim Oeffnen der Kette so plötzlich erleidet. Indem nämlich der elektrolytische Process Silber aus der Lösung scheidet, wird nothwendig Säure frei, und da sie nicht sogleich zum positiven Pol übergeht, wirkt sie in angegebener Weise auf den Niederschlag, sobald derselbe nicht mehr durch den Strom vor ihr geschützt ist. Es war eben in dieser Ansicht, dass ich der Lösung nach ihrer vollständigen Zersetzung Ammoniak hinzusetzte und somit meinen Zweck wenigstens theilweise erreichte. Ich hoffte, ihn noch vollständig zu erreichen, indem ich eine vorweg mit Ammoniak übersättigte Silberlösung anwandte, aber vergebens, denn, wie schon erwähnt, geht auch in einer solchen Lösung der schwarze Niederschlag, bei Unter-

brechung des Stroms, in einen grauen über, obwohl mehr dunkeln, welcher die saure Lösung liefert.

Von der Richtigkeit des eben angegebenen Grundes der Farbenwandlung beim Oeffnen der Kette kann man sich überzeugen, wenn man die negative Platte, während sie sich in einer neutralen Lösung mit dem schwarzen Niederschlag bekleidet, durch kleine senkrechte Stösse erschüttert. Bei jedem Stoss wird der Niederschlag hell, und es sondern sich von ihm helle Wölkchen ab, die, von der theilweise entsilberten und deshalb specifisch leichteren Flüssigkeit in die Höhe geführt, an der Platte emporsteigen, aber auch im Laufe ihres Weges wieder gelöst werden. Man kann diese Erscheinung beliebig oft hervorrufen.

Da es auf keine Weise gelang, das angebliche Hydrür im unveränderten Zustande isolirt darzustellen, so versuchte ich, ob es nicht möglich sei, die Natur desselben durch die Producte bei seiner Bildung näher zu bestimmen.

Ich nahm daher einen Daniell'schen Zersetzungs-Apparat, füllte die eine seiner Zellen mit verdünnter, etwas angesäuerter Silberlösung und die andere mit verdünnter Säure; ich verband alsdann den Apparat in gehöriger Weise mit einer kleinen Grove'schen Batterie aus zwei Elementen, fing die Gase auf und bestimmte das Silber, indem ich den an der negativen Platte entstandenen Niederschlag sammelte, scharf trocknete und wägte. Meine Meinung war: der Wasserstoff, nämlich der gasförmig aufgefangene und der dem Silber äquivalente, würde nicht ganz dem aufgefangenen Sauerstoff entsprechen und das daran Fehlende würde die Menge des im Hydrür enthalten gewesenen Wasserstoffs vorstellen. Meine Voraussetzung bestätigte sich auch wirklich in sofern, als die Summe des Wasserstoffs nicht das Aequivalent des Sauerstoffs erreichte; allein zugleich ersah ich, dass der Versuch kein genaues Resultat liefern konnte, denn erstlich war es unmöglich, in jenem Apparat den ganzen Niederschlag im völlig schwarzen Zustande zu erhalten, und zweitens vermochte man auch nicht, den in der schwammförmigen, aufgedunsenen Masse mechanisch eingeschlossenen Wasserstoff von dem zu sondern, der sich möglicherweise nach Unterbrechung des Stroms durch freiwillige Zersetzung des angeblichen Hydrürs ausscheiden konnte.

Nachdem auch dieser Versuch zur Ermittelung der Zusam-

mensetzung des schwarzen Niederschlags gescheitert war, habe ich keine ferneren der Art gemacht, überzeugt, dass sie alle nur erfolglos sein würden. Ich habe indess das vermeintliche Hydrür noch einer Probe unterworfen, die mir schien, ein neues Licht auf seine Natur werfen zu müssen. Ich suchte es nämlich auf Quecksilber zu bilden, das, am Boden einer mit schwefelsaurer Silberlösung gefüllten Flasche, in einer Uförmigen Röhre enthalten und zum negativen Pol der Batterie gemacht worden war. Was ich erwartet hatte, geschah; sowie Etwas des schwarzen Stoffs gebildet worden, wurde es sogleich vom Quecksilber absorbirt, ohne dass eine Gasentwickelung dabei stattfand, und wenn ich einen Platindraht, der mit seiner Spitze in das Quecksilber gesteckt und in Folge dessen mit dem angeblichen Hydrür bekleidet worden war, tiefer in das flüssige Metall einsenkte und dann rasch wieder herauszog, so zeigte er sich seines Ueberzugs gänzlich beraubt und dafür amalgamirt.

Dass eine so leichte Amalgamationsfähigkeit einem Hydrür zukommen sollte, scheint mir wenig wahrscheinlich; vielmehr kann ich in dieser Eigenschaft nur einen Grund mehr erblicken, den schwarzen Niederschlag für nichts Anderes als fein zertheiltes Silber zu erklären. Ich will zugeben, dass diese Ansicht noch Zweifel übrig lassen kann, allein ich halte sie für ungleich besser begründet als die, welche ein Hydrür annimmt, da gewiss noch Niemand das Dasein des Wasserstoffs in dem schwarzen Niederschlag mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Ist, wie ich glaube, die ausgesprochene Ansicht richtig, so knüpft sich an diesen Niederschlag ein nicht unbedeutendes physikalisches Interesse, die Merkwürdigkeit nämlich, dass eine blosse Zertheilung und Auflockerung das Silberweiss des compacten Metalls in vollkommenes Schwarz umwandelt. Das Silber steht jedoch in dieser Beziehung nicht allein; die Umwandlung findet sich auch beim Platin und mehreren anderen Metallen, so wie vermuthlich bei vielen farblosen oder weissen Substanzen, denen ein hohes Brechvermögen eigen ist; bei keiner Substanz ist aber meines Wissens eine solche Rückkehr aus dem schwarzen in einen helleren Zustand beobachtet, wie sie bei dem Silber stattfindet.

Um nichts zu übergehen, muss ich noch erwähnen, dass man die beschriebenen Erscheinungen fast alle, nur nicht so

ausgeprägt, auch ohne Hülfe einer Volta'schen Batterie beobachten kann, wenn man das geeignete positive Metall in eine verdünnte Silberlösung taucht. Es ist diess freilich nicht ganz unbekannt, und namentlich hat Fechner schon auf die bei Anwendung von Zinn vorkommenden Erscheinungen aufmerksam gemacht; allein man hat, wie mir scheint, nicht Alles beachtet. Am zweckmässigsten ist es, Zink zu nehmen. Taucht man ein Zinkstäbchen in eine verdünnte Silberlösung, z. B. von 1 Thl. salpetersauren Silberoxyds in 100 Thl. Wasser, und zwar so, dass es etwa einen Zoll vom Boden des Glases bleibt, so hat man Gelegenheit, alle die mannigfaltigen Abstufungen des Silberniederschlags mit Musse zu beobachten. Anfangs bildet sich ein rein schwarzer Niederschlag, darauf entsteht allmählig ein immer mehr grauer, und endlich umsäumt sich dieser mit den schönsten silberweissen Dendriten. Erschüttert man das Stäbchen ein wenig, so wird der schwarze Niederschlag sogleich stellenweise hellgrau, und haben sich Theile von ihm abgesondert und zu Boden gesenkt, so nehmen auch diese, wenngleich nicht alle gleich schnell, denselben hellgrauen Farbenton an. Alle diese Erscheinungen sind nach dem bereits Gesagten leicht verständlich, und es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass auch hier, mit Ausnahme der Fällung des allerersten Silbertheilchens, der Vorgang ein galvanischer ist.

Die vorstehenden Erfahrungen veranlassten mich, noch einige andere Metalle, die angeblich Hydrüre liefern sollen, der Untersuchung zu unterwerfen, namentlich Wismuth, Antimon, Tellur und Kupfer.

Vom *Wismuth* wurde eine salpetersaure Lösung angewandt, vom *Antimon* eine Brechweinstein-Lösung. Beide Flüssigkeiten, hinreichend verdünnt, geben am negativen Pol einen schwarzen Niederschlag, der auch bei Unterbrechung des Stroms seine Schwärze behält und offenbar nichts als regulinisches Metall ist, da er, mit dem Nagel gestrichen, einen lebhaften Metallglanz annimmt und, auf die S. 70 angeführte Weise geprüft, sich als ein guter Elektricitätsleiter erweist.

Ganz eben so verhält sich *Tellur*, wenn man eine ver-

dünnte Auflösung des Chlorids elektrolysirt. Von der auffallenden, zuerst von Ritter beobachteten, später von H. Davy und Magnus näher untersuchten Erscheinung ist dabei nichts wahrzunehmen. Ersetzt man aber die Tellurlösung durch Wasser, ohne mit dem Apparat eine sonstige Veränderung vorzunehmen (ein mehrmaliges Abspülen der Elektroden abgerechnet), so sondert sich das feine Tellurpulver, welches beim ersten Process die negative Polplatte überzogen hatte, von dieser wolkenförmig ab und bildet auf dem Boden des Gefässes den grauen Niederschlag, dessen Metallität nach Magnus's Untersuchung keinem Zweifel unterliegen kann. Ein kleiner Gehalt des Wassers an Tellurchlorid oder irgend einer Säure stört den letzteren Process nicht, befördert ihn vielmehr durch Erhöhung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit; aber ein grösserer unterdrückt ihn völlig, indem man dann an der mit Tellur überzogenen Platte nur Wasserstoffgas, gemischt mit Tellurwasserstoffgas, bekommt. Sehr schön erhält man dagegen jene Wolkenbildung, unter Verschwinden des Wasserstoffs, wenn man dem Wasser ein Alkali, entweder Ammoniak oder Kali, hinzusetzt. Bei Anwendung des Ammoniaks bildet sich, viel ausgezeichneter als es H. Davy bei reinem Wasser sah, jene ihrer Natur nach noch räthselhafte, theils morgen-, theils rosenrothe Flüssigkeit, die sich streifenförmig von der Platte herabsenkt, um weiter unten in eine graue Wolke überzugehen. In einer verdünnten Kalilösung zeigt sich diese rothe Verbindung nicht, aber der graue, von der negativen Platte heruntersinkende Niederschlag bildet sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit, so dass man durch den Strom von einem oder zwei Grove'schen Bechern ungleich mehr von ihm bekommt, als früher, bei Anwendung von blossem Wasser, mit einer Säule von 50 oder 100 Plattenpaaren.

Das einzige Metall, bei welchem ich die Bildung eines starren Hydrürs auf galvanischem Wege nachweisen konnte, ist das *Kupfer*, bei welchem dessen Dasein auch schon von Wurtz auf rein chemischem Wege dargethan worden ist. Elektrolysirt man eine hinreichend verdünnte und ein wenig angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch einen Strom von mässiger Stärke, so erhält man an der negativen Elektrode einen schwarzbraunen Niederschlag, ohne dass zugleich eine Wasserstoffgas-Entwickelung stattfindet. Dieser Niederschlag ist sicher

ein Hydrür, denn wenn man die Kette öffnet, so zeigt er die auffallende Eigenschaft, dass er, ohne übrigens seine Farbe zu ändern, Gas (Wasserstoff) entlässt, bisweilen ziemlich plötzlich, immer aber eine geraume Zeit hindurch, woraus auch hervorgeht, dass er nicht im unzersetzten Zustande untersucht werden kann.

VIII.

Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds.

Von

H. Rose.

(Berichte der Berl. Academie.)

Berzelius hat zuerst auf die beiden Modificationen des Zinnoxyds aufmerksam gemacht, von denen die eine sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erzeugt, die andere durch Alkalien aus den Auflösungen des Zinnchlorids gefällt wird. Sie unterscheiden sich besonders dadurch, dass erstere in einem Ueberschuss von Salpetersäure unlöslich ist, letztere sich aber leicht in derselben in der Kälte auflöst. Berzelius nennt letztere Modification ^{a}Oxyd und erstere ^{b}Oxyd. Die andern Unterschiede, welche Berzelius von den beiden Oxyden angiebt, bestehen darin, dass sich das ^{a}Oxyd in Schwefelsäure, auch in verdünnter, auflöst und aus dieser Auflösung durch's Kochen nicht gefällt wird, während das ^{b}Oxyd nicht von der Schwefelsäure aufgelöst wird, auch wenn sie concentrirt ist. Die Modification *a* wird ferner leicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und von einem Ueberschuss der Säure nicht gefällt; sie bleibt auch beim Kochen klar; die Modification *b* hingegen wird beinahe gar nicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, verbindet sich aber damit zu einer in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Verbindung; wenn die Säure abgegossen wird, so löst sich dieselbe in reinem Wasser auf; erhitzt man diese Verbindung zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder.

Nach Berzelius lösen sich beide Modificationen des Zinnoxyds in den Hydraten und Carbonaten der feuerbeständigen Alkalien auf, und wenn sie durch Säuren aus diesen Auflösungen niedergeschlagen werden, so haben sie dieselben Eigenschaften, wie vor der Auflösung in Alkali. Man kann aber die eine Modification in die andere verwandeln, wenn man das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd *b* noch feucht mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiesst und das Ganze bei gelinder Hitze bis zur Trockniss destillirt. Das Destillat enthält Zinnchlorid, aus welchem das *a*Oxyd darzustellen ist. Andrerseits entsteht aus einer Auflösung von Zinnchlorid, wenn sie lange mit Salpetersäure gekocht wird, das Oxyd *b*.

In neuern Zeiten hat sich nur Frémy mit diesem Gegenstande beschäftigt. Er ändert, wie diess auch schon Berzelius vorgeschlagen hat, den Namen von Zinnoxyd in Zinnsäure und nennt so das durch Alkalien aus der Auflösung des Zinnchlorids gefällte Oxyd, während das durch Salpetersäure erzeugte Oxyd nach ihm Metazinnsäure heisst.

Nach Frémy unterscheidet sich die Metazinnsäure von der Zinnsäure ausser durch ihre Unauflöslichkeit in Salpetersäure vorzüglich durch folgende Eigenschaften: Sie bildet mit dem Kali und Natron Salze, die gallertartig und unkrystallisirbar sind, während die löslichen zinnsauren Salze leicht krystallisiren. Sie verbindet sich zwar mit der Chlorwasserstoffsäure, giebt aber mit ihr keine Verbindung, welche die Eigenschaften des Zinnchlorids zeigt, während sich die Zinnsäure leicht in Chlorwasserstoffsäure löst und wieder Zinnchlorid bilden kann. Sie unterscheidet sich ferner von der Zinnsäure durch einen andern Wassergehalt, so wie auch die Verbindungen beider Säuren mit Alkalien eine verschiedene Zusammensetzung und einen andern Wassergehalt zeigen. Frémy vergleicht daher die beiden Modificationen der Zinnsäure mit den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, welche sich durch einen verschiedenen Wassergehalt und durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden.

Der Verf. hat sich seit längerer Zeit mit dem Verhalten des Zinnoxyds gegen Reagentien beschäftigt und dabei zu verschiedenen Zeiten Erscheinungen wahrgenommen, welche die Ansichten, die er aus den Resultaten eigner früherer Versuche gezogen hatte, ganz veränderten. In jedem Falle ist der schwierige Ge-

genstand noch lange nicht erschöpft, und gewiss werden die Arbeiten anderer Chemiker in Zukunft zu noch andern Vorstellungen führen können.

Um das *a*Oxyd zu erhalten, kann man sich statt der Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids auch einer Auflösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats bedienen, dessen Darstellung sehr leicht ist. Der Verf. fand die Zusammensetzung desselben übereinstimmend mit den Versuchen von Lewy nach der Formel $\dot{Sn}\,\dot{Cl}_2 + 5\,\dot{H}$ zusammengesetzt.

Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Modificationen des Zinnoxyds, welche der Verf. mit Berzelius *a*und *b*Zinnoxyd nennen will, ist die gänzliche Unlöslichkeit des Oxyds *b* in Salpetersäure, während das Oxyd *a* sich mit Leichtigkeit in einem Uebermaasse derselben auflöst. Aber auch gegen Chlorwasserstoffsäure ist das Verhalten beider verschieden, doch nicht so auffallend wie gegen Salpetersäure. Das *a*Zinnoxyd löst sich in der Kälte in einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure auf, auch wenn sie concentrirt ist; die Modification *b* löst sich, wie Berzelius diess schon hervorgehoben hat, nicht in dieser Säure auf, auch wenn sie damit erhitzt wird. Fügt man aber darauf Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine klare Auflösung. Um aber diese immer zu erhalten, ist es nöthig, dass das Oxyd mit der Säure vor dem Zusatz des Wassers erhitzt worden ist.

Jede Auflösung des Zinnoxyds in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, sie mag die Modification *a* oder *b* enthalten, wird, wenn sie mit der gehörigen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen gefällt und das Zinnoxyd abgeschieden, und zwar vollständig. Je weniger freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten und mit je mehr Wasser sie verdünnt worden ist, um so schneller geschieht die Ausscheidung durch's Kochen. Daher erfolgt sie leicht aus der Auflösung des Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrats. Die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure enthält gewöhnlich viel freie Säure, aber auch in ihr wird durch längeres Kochen, bei Erneuerung des verdampften Wassers, endlich alles Zinnoxyd gefällt. Es scheint sogar, dass unter gleichen Umständen das Oxyd *b* früher aus seiner Auflösung gefällt wird als das Oxyd *a*.

Auch wenn man das Oxyd *a*, mag es nun durch Kochen,

oder durch Ammoniak gefällt worden sein, in Salpetersäure auflöst, so wird aus dieser Auflösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, durch's Kochen das Zinnoxyd gefällt.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds haben, wenn sie durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, ein völlig gleiches Ansehen, so dass sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Sie sind voluminös. Dessenungeachtet haben sie ihren verschiedenen isomerischen Charakter behalten. Sie lösen sich beide unter denselben Umständen wie früher in Chlorwasserstoffsäure auf, das Oxyd *a* sogleich, das Oxyd *b* durch Erhitzen und nachherigen Zusatz von Wasser.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich die beiden Modificationen des Zinnoxyds, wenn sie durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, wesentlich von der aus ihren Auflösungen durch's Kochen gefällten Titansäure, die dadurch in Säuren fast unlöslich geworden ist.

In den Auflösungen der beiden Zinnoxyde *a* und *b* in Chlorwasserstoffsäure werden durch Ammoniak voluminöse Niederschläge von gleichem äussern Ansehen erzeugt. Aber auch die Aehnlichkeit dieser Fällungen ist, wie diess bei den durch's Kochen erfolgten Niederschlägen der Fall ist, nur eine scheinbare; sie haben beide nach der Fällung ihre Eigenthümlichkeiten behalten.

Es giebt mehrere Reagentien, durch welche man die beiden Arten des Zinnoxyds in ihren chlorwasserstoffsauren Auflösungen unterscheiden kann.

In den Auflösungen des Oxyds *a* erfolgt, wenn sie nicht zu verdünnt sind, keine Fällung durch verdünnte Schwefelsäure. Die des Oxyds *b* aber zeichnet sich besonders dadurch aus, dass, wenn sie auch mit einer ziemlich bedeutenden Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, verdünnte Schwefelsäure in ihr einen starken Niederschlag hervorbringt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird die Fällung mit Wasser, besonders mit warmem, gewaschen, so kann aus derselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Es bleibt dann das Oxyd *b* mit seinen Eigenschaften unverändert zurück. Es löst sich nur in Chlorwasserstoffsäure, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist. Die Auflösung giebt dann von Neuem einen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure.

Wird das schwefelsaure Oxyd *b* mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt, so löst es sich auf, weil der Ueberschuss der Schwefelsäure fehlt, in welchem es unlöslich ist. Aber in dieser Auflösung entsteht nun selbst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Wenn daher die Menge der Chlorwasserstoffsäure, in welcher das Oxyd *b* aufgelöst ist, zu bedeutend ist, so kann oft durch Schwefelsäure nur eine unbedeutende oder gar keine Fällung entstehen. Auch selbst mit Salpetersäure erhitzt, ist das schwefelsaure Oxyd *b* in Wasser auflöslich; nach einiger Zeit aber entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag.

So sehr sich indessen durch dieses Verhalten gegen Schwefelsäure die Oxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung unterscheiden, so muss doch bemerkt werden, dass, wenn man Zinnchlorid mit einer ganz ausserordentlich grossen Menge von Wasser verdünnt, verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag auch in dieser Auflösung hervorbringen kann. Es gehört aber dazu eine Verdünnung mit so vielem Wasser, wie man sie bei Untersuchungen gewöhnlich nicht anwendet. Das auf diese Weise durch Schwefelsäure gefällte Oxyd *a* hat seine Eigenschaften behalten.

Der Verfasser hat viele Versuche angestellt, um vermittelst der verdünnten Schwefelsäure die beiden Zinnoxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung quantitativ von einander zu trennen. Er hat indessen keine genaue Resultate erhalten, besonders wohl deshalb, weil das schwefelsaure Oxyd *b* nicht ausgewaschen werden kann, ohne trübe durch's Filter zu gehen.

Gegen andere Säuren verhalten sich die Auflösungen beider Oxyde nicht so verschieden wie gegen Schwefelsäure. Die Auflösung des Zinnchlorids giebt mit Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag; wenn aber die Auflösung des *b*Oxyds in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so giebt sie mit Chlorwasserstoffsäure einen starken Niederschlag, während die gewöhnliche Auflösung des Oxyds *b*, die immer viel freie Säure enthält, keine Fällung mit Chlorwasserstoffsäure geben kann. Aber eine solche Auflösung des Oxyds *b* in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure ist nicht immer zu erhalten, und der Verfasser verdankt sie nur dem Zufall, wie diess weiter unten wird erörtert werden. Der in derselben durch Chlorwasserstoff-

säure entstandene Niederschlag löst sich, wenn man die Säure abgegossen hat, leicht im hinzugefügten Wasser auf. — Dieses Verhalten liess sich voraussehen, wenn man das Verhalten des Oxyds *b*, welches man durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, gegen Chlorwasserstoffsäure damit vergleicht. Es ist schon oben erwähnt worden, dass es nicht in einem Ueberschuss derselben auflöslich ist, auch nicht durch's Kochen, dass es aber eine klare Auflösung giebt, wenn man nach dem Erhitzen eine gehörige Menge von Wasser hinzufügt.

Eine solche chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b*, wie sie so eben erwähnt worden ist, giebt auch einen, wiewohl geringen Niederschlag durch Zusatz von Salpetersäure; doch erscheint dieser nicht sogleich, sondern nach einiger Zeit; durch hinzugefügtes Wasser löst er sich wieder auf. — Hat man aber das Oxyd *b* aus irgend einer chlorwasserstoffsauren Auflösung durch's Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd, nachdem die Chlorwasserstoffsäure entfernt worden ist, auch im feuchten, frisch gefällten Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die durch's Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Niederschläge des Oxyds *a* in Salpetersäure löslich sind. — Es ist also im obigen Falle die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, obgleich sie in keinem Ueberschuss vorhanden ist, die Ursache des nur geringen Niederschlags durch Salpetersäure.

Die gewöhnliche chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b*, wenn man dieselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, zeichnet sich, ausser durch das charakteristische Verhalten gegen Schwefelsäure, durch mehrere andere Reactionen vor der Auflösung des Oxyds *a* in Chlorwasserstoffsäure aus.

Setzt man zu letzterer Weinsteinsäure in hinreichender Menge und darauf einen Ueberschuss von Ammoniak, so wird durch dasselbe das Zinnoxyd nicht gefällt. — Wird hingegen Weinsteinsäure zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* hinzugefügt, so hat die Gegenwart dieser Säure keinen Einfluss auf die Fällung des Oxyds vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak.

Wird zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *a* ein Ueberschuss von salpetersaurer Silberoxydauflösung gesetzt, so löst sich der entstandene starke weisse Niederschlag vollständig

in einem Ueberschuss von Ammoniak auf. — Wird hingegen die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* eben so behandelt, so löst Ammoniak nur das Chlorsilber auf und scheidet das Zinnoxyd *b* unaufgelöst ab.

Es ist hierbei zu bemerken, dass, wenn die gänzliche Auflösung des *a*zinnsauren Silberoxyds in Ammoniak erfolgen soll, man einen bedeutenden Ueberschuss der Silberoxydauflösung hinzugefügt haben muss. Enthält die Auflösung des Zinnoxyds *a* eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, so wird zuerst blos Chlorsilber gefällt, und ist nicht hinreichend Silberoxyd vorhanden gewesen, so kann Ammoniak nach der Auflösung des Chlorsilbers das Zinnoxyd *a* abscheiden.

Galläpfelaufguss giebt in der Auflösung des Oxyds *a* keinen Niederschlag, wohl aber in der des Oxyds *b* einen weisslich-gelben, der indessen nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden entsteht.

Es giebt indessen Uebergänge des Oxyds *a* in *b* und man findet daher bisweilen Auflösungen des Oxyds *b*, die nicht mit allen von den erwähnten Reagentien Niederschläge geben. So kann man häufig ein Zinnoxyd erhalten, dessen chlorwasserstoffsaure Auflösung durch Schwefelsäure oft gar nicht getrübt wird, die aber nach Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag fallen lässt. Es kann diess aber auch häufig darin seinen Grund haben, dass durch die Gegenwart einer zu grossen Menge von Chlorwasserstoffsäure die Fällung durch Schwefelsäure verhindert wird.

Beide Modificationen des Zinnoxyds sind in Auflösungen von Kali- und Natronhydrat auflöslich. Aber in den Auflösungen sind beide, wenigstens wenn sie nicht lange gestanden haben, in ihrem unveränderten Zustande enthalten.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Zinnchloridauflösung unter Brausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaass des Fällungsmittels auflöst. In dieser Auflösung werden durch verdünnte Säuren Fällungen des Zinnoxyds *a* hervorgebracht, die sich aber durch eine grössere Menge der hinzugesetzten Säuren wieder vollständig auflösen. Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt ebenfalls unter Brausen einen starken Niederschlag in der Chloridauflösung, der sich indessen in mehr hinzugesetztem

Fällungsmittel nicht vollständig auflöst. Die trübe Auflösung wird indessen vollständig durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure klar.

In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* geben Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron starke voluminöse Niederschläge, die in mehr vom hinzugesetzten Fällungsmittel nicht auflöslich sind. Werden die Niederschläge aber mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf und das Waschwasser trübt die durchfiltrirten Flüssigkeiten.

Das Oxyd *a* kann in seinen Auflösungen in das Oxyd *b* umgewandelt werden. Die unmittelbare Verwandlung des Oxyds *b* in das Oxyd *a* hingegen hat der Verfasser wenigstens in Auflösungen nicht bewirken können. Sie kann nur durch's Schmelzen mit Kalihydrat geschehen.

Der Verfasser hatte seit langer Zeit mehrere Auflösungen des flüchtigen Chlorids in Wasser in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Als er, nachdem sie sechs Jahre gestanden hatten, zufällig die Eigenschaften derselben mit einer frisch bereiteten Auflösung des Zinnchloridhydrats verglich, fand er zwischen beiden ein vollkommen verschiedenes Verhalten gegen Reagentien. Namentlich gab erstere Auflösung einen starken Niederschlag mit Schwefelsäure, letztere hingegen nicht.

In einer Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids und des Chloridhydrats verwandelt sich durch die Länge der Zeit das Oxyd *a* in die Modification *b*, ohne dass die Auflösung ihre Klarheit verliert. Zu dieser Umwandlung gehört aber eine lange Reihe von Jahren. Denn wenigstens zwei Jahre sind dazu noch nicht hinreichend. Die Auflösung zeigt dann mit allen Reagentien die Erscheinungen einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, nur in einem Puncte unterscheidet sie sich wesentlich von derselben. Sie enthält nämlich die geringste Menge von Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des Oxyds *b*. Wenn man dasselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so muss man dazu grössere Mengen anwenden. Jene Auflösung giebt daher, wie das schon oben erwähnt worden ist, Fällungen mit Chlorwasserstoffsäure und selbst mit Salpetersäure.

Die Umwandlung des Zinnoxyds *a* in das Oxyd *b* kann aber in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch

bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats bis zum Kochen, so wird das Zinnoxyd gefällt. Diess gefällte Oxyd ist, wie diess schon oben erwähnt wurde, das Oxyd *a*. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durch's Kochen. Man muss, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und unter Erneuerung des verdampften Wassers, einige Stunden oder so lange kochen, bis endlich eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure getrübt wird. Dann zeigen auch die übrigen Reagentien, namentlich Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaure Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch Galläpfelaufguss die Gegenwart des Oxyds *b* an.

Wenn man die Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats mit Salpetersäure versetzt und sie lange und anhaltend kocht, so scheidet sich endlich das Zinn als *b* Oxyd ab. Aber diese Abscheidung erfolgt erst, wenn die Chlorwasserstoffsäure fast gänzlich verjagt worden ist.

Wird das Oxyd *a* bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, so löst es sich leicht und vollkommen in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung zeigt dann noch alle Eigenschaften des Oxyds *a*. Trocknet man es bei einer mehr oder weniger erhöhten Temperatur, z. B. bei der des kochenden Wassers, so löst es sich nur zum Theil auf, der grösste Theil bleibt ungelöst; das, was sich aber auflöst, giebt keinen Niederschlag mit Schwefelsäure. Bis zu 170° C. erhitzt, verliert das Oxyd noch an Gewicht, darüber aber erhitzt nicht mehr.

Wenn krystallisirtes Zinnchlorür viele Jahre hindurch im festen Zustande beim Zutritt der Luft aufbewahrt worden ist, so hat es sich endlich vollkommen in eine Verbindung von Zinnchlorid mit Zinnoxyd verwandelt. Aber das Zinn ist in der Verbindung als Oxyd *a* enthalten. Es ist also die Gegenwart des Wassers nöthig, um durch die Länge der Zeit die Umwandlung des Oxyds *a* in das Oxyd *b* zu bedingen.

In seiner Auflösung in Kali kann indessen das Oxyd *a* in kürzerer Zeit in das Oxyd *b* verwandelt werden. Wenn man Zinnchlorür in Kalihydratlösung auflöst und die filtrirte Auflösung lange der Luft aussetzt, so wird nach und nach das Oxydul

in Oxyd verwandelt. Das Oxyd ist in der Auflösung die Modification *a*. Lässt man aber die Auflösung noch länger der Luft ausgesetzt, so wird sie trübe, und alles Zinnoxyd scheidet sich in dem Maasse ab, als das Kalihydrat sich in kohlensaures Kali verwandelt hat. Das ausgeschiedene Oxyd ist aber von der Modification *b*.

Ausser den beiden Modificationen des Zinnoxyds *a* und *b* muss man deren wohl noch mehrere unterscheiden. Beide verhalten sich zwar verschieden gegen Chlorwasserstoffsäure, sind aber in derselben löslich. Werden aber beide Modificationen geglüht, so werden sie in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; sie widerstehen selbst der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und werden auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht in Wasser auflöslich.

Das geglühte Zinnoxyd, das also die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Zinnsteins hat, muss als eine andere Modification als die Oxyde *a* und *b* angesehen werden.

Zu derselben Modification, zu welcher das geglühte Zinnoxyd gehört, möchte der Verfasser noch eine andere rechnen, die nämlich, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entsteht. Von der geschmolzenen Masse löst sich ausser dem freien kohlensauren Alkali zinnsaures Alkali in Wasser auf, aber nicht in sehr bedeutender Menge. Das Zinnoxyd ist in derselben von der Modification *a*. Das aber, was vom Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, lässt sich nicht mit Wasser auswaschen; wenn das kohlensaure Alkali fast schon fortgenommen ist, läuft die Flüssigkeit ganz milchig durch's Filter. Chlorwasserstoffsäure löst nur sehr wenig von dem in Wasser Ungelösten auf, und auch concentrirte Schwefelsäure ist fast ohne Wirkung. Es ist schwer, sich davon zu überzeugen, ob das Ungelöste wesentlich Alkali enthalte und ein sehr saures zinnsaures Salz ist oder nicht, denn es ist ganz unmöglich, das suspendirte Zinnoxyd von der Auflösung zu trennen, in welcher noch kohlensaures Alkali aufgelöst ist. Man kann es jedoch dahin bringen, so wenig Alkali darin zu finden, dass man der Ansicht sein muss, das ungelöste Zinnoxyd sei frei davon.

Frémy giebt an, dass die Auflösung des durch Salpetersäure erzeugten Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure kein Zinnchlorid

giebt, während das Oxyd *a* mit Chlorwasserstoffsäure leicht Zinnchlorid bildet. Der Verfasser konnte diess durch seine Versuche nicht bestätigen. Werden die chlorwasserstoffsauren Auflösungen beider Arten des Zinnoxyds destillirt, so destillirt zuerst Wasser und Chlorwasserstoffsäure, und zuletzt verflüchtigt sich wasserfreies Zinnchlorid. Aber schon das zuerst erhaltene saure Wasser enthält Zinnoxyd, das als Chlorid sich verflüchtigt hat, so dass es bei quantitativen Analysen nicht anzurathen ist, eine verdünnte chlorwasserstoffsaure Auflösung von Zinnoxyd durch Abdampfen zu concentriren.

Der Verfasser ist nicht geneigt, die Verschiedenheiten der beiden Arten des Zinnoxyds von einer verschiedenen Sättigungscapacität derselben als Säuren herzuleiten, wie man diess bei den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gethan hat. Wenn eine solche wirklich stattfinden sollte, wie Frémy behauptet, worüber aber der Verfasser keine Versuche angestellt hat, so rührt diese von dem verschiedenen Zustande der beiden Oxyde her und ist eine Folge, nicht die Ursache derselben. Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich manche metallische Oxyde ihre Dichtigkeiten verändern können, wenn sie verschiedenen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, also nach dem Glühen im wasserfreien Zustande verschiedene isomere Modificationen bilden können, so sieht man den Grund nicht ein, weshalb sich ähnliche isomere Zustände nicht auch bei den Oxyden in ihren Verbindungen und Auflösungen in Wasser bilden sollten.

IX.

Ueber chemische Metallverbindungen.

Von

Dr. *J. H. Croockewit* aus Amsterdam.

(Auszug aus der vom Verfasser mitgetheilten Dissertation: *Specimen chemicum de conjunctionibus chemicis metallorum. Amstelodami apud Van der Post 1848.*)

Der Verfasser stellte es sich zur Aufgabe, zu untersuchen, in welchen Verhältnissen chemische Verbindungen der Metalle unter sich stattfinden können, und gelangte zu Resultaten, deren wichtigste in Nachstehendem angeführt sind.

Amalgame.

Goldamalgam. Das Gold zu diesem Versuche wurde aus seiner Lösung in Königswasser durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagen und der getrocknete Niederschlag nach und nach in bis auf 120° erwärmtes Quecksilber eingetragen; die Auflösung ging nach einiger Zeit vor sich. An der Oberfläche der Verbindung zeigten sich nach einiger Zeit Blättchen und es scheint einer gewissen Zeit zu bedürfen, bevor das Quecksilber die Verbindung auflösen kann. Die Auflösung schien nach dem Erkalten homogen zu sein; als dieselbe aber mit einem eisernen Stäbchen umgerührt wurde, liess sich ein krystallinischer Niederschlag wahrnehmen, wie derselbe auch bei andern Amalgamen bemerkt wurde. Der Niederschlag wurde durch Pressen durch Sämischleder getrennt und die letzte Spur des freien Quecksilbers vermittelst einer Handpresse entfernt. Das zurückbleibende Amalgam ist weiss, perlglänzend, hart und von feinem, krystallinischem Bruche. Das specif. Gewicht dieses Amalgams betrug 15,412. — Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Gold	32,63	32,18	1	32,75
Quecksilber	67,37	67,82	4	67,25
	100,00	100,00		100,00.

Daraus folgt für das Goldamalgam die Formel:

$$Au\ Hg_4$$

Silberamalgam. Vier bis fünf Grammen krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd wurden in 1,5 Litre destillirtem Wasser gelöst und in einem Cylinderglas mit 5—6 Grm. Quecksilber zusammengebracht. Nach Verlauf von 8 Tagen hatten sich an dem Quecksilber lange, feine Nadeln gebildet, von denen einige an ihren Enden metallglänzende Blättchen hatten. Der weniger schön krystallisirte Absatz wurde von den Krystallen getrennt, gut abgespült und bei 100° getrocknet. Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde durch Glühen und auf nassem Wege ermittelt. Hinsichtlich der erstern Methode ist zu bemerken, dass man auf diesem Wege immer eine grössere Menge Silber als durch Präcipitation erhält, woraus hervorgeht, dass durch Glühen nicht alles Quecksilber entfernt werden kann. Diese Beobachtung stimmt mit der in gewissen Amalgamirwerken gemachten überein, dass die letzten Antheile des Quecksilbers vom Silber nur äusserst schwierig getrennt werden können. — Der Verfasser fand, als er die Menge des Quecksilbers variiren liess, constante Verbindungen von folgender Zusammensetzung:

$$4\ (Ag\ Hg_3) + Ag\ Hg_4 = Ag_5\ Hg_{16},$$

ausserdem: $Ag\ Hg_2$, $Ag\ Hg_3$ und $Ag\ Hg_4$.

In dem sogenannten Dianenbaum fand der Verf. 27,4 p. C. Silber, die Formel: $Ag\ Hg_3$ würde 26,4 p. C. erfordern. Die Verbindung $Ag_5\ Hg_{16}$ ist die einzige, die in der Natur vorkommt, sie wurde von Heyer untersucht.

Wismuthamalgam. Reines Wismuth wurde in einem Porcellantiegel geschmolzen und in erwärmtes Quecksilber gegossen. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers blieb ein Amalgam zurück, das von gröberem krystallinischem Gefüge war als das der vorigen. Zur Bestimmung des Wismuthoxydes wurde eine gewisse Menge des Amalgams in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt; der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht, um alles Quecksilber zu entfernen. Das zurückbleibende Wismuthoxyd war völlig quecksilberfrei. Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Wismuth	66,14	65,30	1	68,0
Quecksilber	33,86	34,70	1	32,0
	100,00	100,00		100,0,

was der Formel:

$$Bi\ Hg$$

entspricht. Das specifische Gewicht dieses Amalgams war gleich 10,45.

Zinnamalgam, auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung bereitet, gab Krystalle, die feiner und weniger glänzend als die der Wismuthverbindung zu sein schienen. Der Verfasser fand darin 47,27 p. C. Zinn; die Formel:

$$Sn_5\ Hg_3$$

würde 49,48 p. C. verlangen. Das specifische Gewicht = 9,38.

Bleiamalgam, auf gleiche Weise wie die beiden vorstehenden Verbindungen bereitet, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Zinnamalgam, obwohl seine Farbe etwas bläulicher ist. Die Analyse ergab:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Blei	50,13	50,35	1	50,85
Quecksilber	49,87	49,65	1	49,15
	100,00	100,00		100,00.

Das specifische Gewicht = 11,93.

Zinkamalgam. Dieses Amalgam hat mit dem vorhergehenden grosse Aehnlichkeit, nach einiger Zeit nimmt es eine blaue, zinkähnliche Farbe an und wird sehr spröde; an den gesonderten Krystallen war durch eine gute Loupe keine bestimmte Form zu erkennen. Die Analyse ergab als Maximum 29,37 p. C. Zink, die diesem Resultate am nächsten kommende Formel:

$$Zn_3\ Hg_2$$

würde jedoch 32,8 p. C. verlangen. Die Dichtigkeit = 10,810.

Cadmiumamalgam. Es wurden vermittelst eines Glasstäbchens einige Stückchen metallischen Cadmiums unter erwärmtem Quecksilber gehalten, bis dieselben aufgelöst waren. Nach dem Auspressen des überschüssigen Quecksilbers erschien die zurückbleibende Verbindung der Silberverbindung ähnlich, war aber gröber krystallisirt und härter. Das specifische Gewicht dieser Verbindung war gleich 12,615. Die Analyse gab:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Cadmium	17,76	17,60	2	18,22
Quecksilber	82,24	82,40	5	81,78
	100,00	100,00		100,00.

Kaliumamalgam. Ein Haupterforderniss bei der Bereitun dieser Verbindung ist, die Luft vollständig abzuschliessen. Di erhaltene Verbindung ist sehr schön weiss, perlglänzend und gro krystallinisch. Ausser derselben erhielt der Verfasser noch ein andere, quecksilberreichere. Die Analyse beider gab:

	I. Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kalium	1,50	1,54	1	1,53
Quecksilber	98,50	98,46	25	98,47
	100,00	100,00		100,00.

	II. Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kalium	2,03	1	1,92
Quecksilber	97,97	20	98,08
	100,00		100,00.

Legirungen.

Kupfer mit Zinn. Es ist in der Praxis bekannt, dass Le girungen, obgleich homogen, doch an verschiedenen Stellen vo verschiedener Beschaffenheit sind; so ist z. B. wahrgenomme worden, dass, wenn man die Legirung in eine senkrechte For goss, das spec. Gewicht derselben an dem unteren Theile da des oberen Theiles übertraf; es ist nicht mit Gewissheit anzu nehmen, ob allein in dem grösseren Drucke das höhere spec. Gewicl der unteren Schicht seinen Grund hat. Um diese Frage zu be antworten, wurden 396 Gew.-Theile Kupfer mit 735,3 Banka-Zin (1 Atom) zusammengeschmolzen und die gut umgerührte ge schmolzene Masse in eine senkrecht stehende eiserne Form ge gossen. Die erhärtete Legirung war spröde, ziemlich weiss, von hell blauem, bleiartigem Aussehen; die Oberfläche des Stäbchens i am unteren Theile nicht krystallinisch, während sie nach obe zu krystallinisch ist; der Bruch der Legirung ist bei allen Theile grob krystallinisch. Das spec. Gewicht und die Zusammensetzun des obersten und des untersten Theiles der Legirung war s wenig abweichend, dass darauf keine Rücksicht zu nehmen wa Die Zusammensetzung entsprach der Formel: Cu Sn. Es gelan dem Verfasser, als er die Menge der Bestandtheile variiren lies die Existenz folgender Verbindungen festzustellen:

	Berechnet.		Gefunden.
$Cu_2 Sn_5$	82,25	Zinn	82,41
	17,75	Kupfer	17,59
	100,00		100,00.

	Berechnet.		Gefunden.
Cu Sn	65,00	Zinn	65,09
	35,00	Kupfer	34,91
	100,00		100,00.

	Berechnet.		Gefunden.
$Cu_2 Sn$	48,14	Zinn	48,42
	51,86	Kupfer	51,58
	100,00		100,00.

	Berechnet.		Gefunden.
$Cu_7 Sn_3$	44,32	Zinn	45,11
$(Cu_2 Sn + Cu_5 Sn_2)$	55,68	Kupfer	54,89
	100,00		100,00.

Kupfer und Zink. Ein Atom Kupfer wurde in einem Graphittiegel geschmolzen, 2 Atome Zink hinzugefügt und die gut umgerührte Masse, als ein Theil zu erstarren anfing, ausgegossen. Die erkaltete Masse war auf dem Bruche blendend weiss, feinblättrig krystallisirt und fühlte sich fettig an. Die Zusammensetzung entsprach der Formel:

	Berechnet.		Gefunden.
$Cu_3 Zn_5$	36,88	Kupfer	36,19
	63,12	Zink	63,81
	100,00		100,00.

Ein Atom Kupfer mit 1 Atom Zink zusammengeschmolzen, gab eine Legirung, die äusserst hart, aber nicht spröde, auf dem Bruch grob krystallinisch und von hellgelber Farbe war, welche der des französischen grünen Goldes völlig glich; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$Cu_3 Zn_2$	59,36	59,14
	40,64	40,86
	100,00	100,00.

Zwei Atome Kupfer mit 1 Atom Zink gaben eine Legirung, die härter und spröder als die vorhergehende, von krystallinischem Bruch und hellgelber Farbe, mit deutlichem grünlichen Scheine war; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$Cu_2 Zn$	66,16	65,44
	33,84	34,56
	100,00	100,00.

Kupfer mit Blei. Ein Atom Kupfer mit zwei Atomen reinem

Blei gaben eine ähnliche Legirung von bleiartigem, etwas r lichem Ansehen und nicht krystallinischem Bruche. Die Resu der Analyse kommen folgender Formel am nächsten:

	Berechnet.	Gefunden.
$Cu_2 Pb_3$	83,06	84,16
	16,94	15,84
	100,00	100,00.

Ein Atom Kupfer mit einem Atom Blei gab eine Legi von grauer Farbe, mit einem Stiche in's Röthliche; die A lyse gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Cu Pb	76,58	77,43
	23,42	22,57
	100,00	100,00.

Zinn mit Zink. Ein Atom Zinn mit einem Atom Zink sammengeschmolzen, gab eine glänzendweisse Legirung mit ei Stiche in's Bläuliche; sie war auf dem Bruche blättrig krys nisch. Ausser dieser Verbindung stellte der Verfasser die der Formel: Sn Zn und Sn_2 Zn dar. Die Analyse gab folg Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.
$Sn Zn_2$	47,50	47,97
	52,50	52,03
	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
Sn Zn	64,40	64,92
	35,60	35,08
	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
Sn_2 Zn	78,34	78,30
	21,66	21,70
	100,00	100,00.

Zinn mit Blei. Es gelang dem Verfasser, hier eben drei constante Verbindungen darzustellen, nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
$Sn Pb_2$	22,12	21,71
	77,88	78,29
	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
Sn Pb	36,23	36,31
	63,77	63,69
	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
$Sn_2 Pb_3$	46,00	47,13
	54,00	52,87
	100,00	100,00.

Das specifische Gewicht der abgeschiedenen chemischen Metallverbindungen.

	Hypoth. mittleres spec. Gew. nach der Analyse.	Hypoth. mittleres spec. Gew. nach der Formel.	Gefundenes spec. Gewicht.	Contractionscoëfficient. Aus der Analyse berechnet.	Contractionscoëfficient. aus der Formel berechnet.
Cu_2 Sn_5	7,525	7,527	7,652	0,0166	0,01635
Cu Sn	7,768	7,770	8,072	0,03765	0,0374
Cu_2 Sn	8,020	8,022	8,512	0,0578	0,0575
Cu_5 Zn_5	7,469	7,482	7,939	0,0592	0,0563
Cu_5 Zn_2	7,915	7,920	8,224	0,0376	0,0370
Cu_2 Zn	8,044	8,065	8,392	0,0414	0,0390
Cu_2 Pb_5	10,865	10,833	10,753	0,0104	0,00745
Cu Pb	10,671	10,646	10,375	0,0285	0,0261
Sn Zn_2	7,061	7,059	7,096	0,0049	0,0052
Sn Zn	7,134	7,132	7,115	0,0026	0,0024
Sn_2 Zn	7,194	7,193	7,235	0,0057	0,0058
Sn Pb_2	10,124	10,107	9,966	0,0158	0,0142
Sn Pb	9,441	9,445	9,394	0,0051	0,0054
Sn_5 Pb	8,992	9,037	9,025	0,0036	0,0013

Sorgfalt gewaschen und darauf bei 100° getrocknet worden; so vorsichtig ich auch zu Werke ging, das Papier wurde zerreiblich und während des Trocknens entwickelte sich Chlorwasserstoffsäure und selenige Säure, die von der oben angegebenen Zersetzung herrührten. Der eine dieser Niederschläge, der in einem Porcellantiegel getrocknet worden war, zeigte an den Rändern des Filters einige Nadeln, die nach dem Waschen als selenige Säure erkannt wurden. Der andere, in einem Silbertiegel getrocknete Niederschlag zeigte kein ähnliches Verhalten, die äusseren Wände des Tiegels schwärzten sich aber stark und es löste sich eine glänzende, schwarze, dünne Haut ab, die durch die Analyse als aus Selensilber bestehend erkannt wurde, dessen Eigenschaften in allen Puncten mit der Schwefelverbindung desselben Metalles übereinstimmen. Die Gewichtszunahme des Tiegels, in Folge der Selenabsorption, gestattete, zu dem Niederschlage die Quantität dieses Metalloïdes zurückzurechnen, das sich jedenfalls als selenige Säure ausgeschieden hatte, welche, wie in dem ersten Falle, durch das Silber reducirt worden war.

Das Selen war von grauem, ganz eigenem Ansehen, es war mit kleinen Höhlungen, wie eine Schlacke, durchlöchert; als es in einer an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre erhitzt wurde, schmolz es unter Entwickelung einer beträchtlichen Menge reiner seleniger Säure, deren Bildung nothwendigerweise das Gewicht des Selens beträchtlich vergrössern musste, wie aus der Berechnung beider Analysen hervorgehen wird.

III. 0,8930 Grm. Chlorid gaben durch zweifach-schwefligsaures Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure 0,6426 Selen, das mit 0,2504 durch Differenz bestimmtem Chlor vereinigt war.

IV. 2,9200 Chlorür gaben unter denselben Bedingungen 2,0994 Selen, das mit 0,8206 durch Differenz bestimmtem Chlor vereinigt war.

In hundert Theilen:

	III.	IV.	Im Mittel.
Selen	71,9597	71,8973	71,9285
Chlor	28,0403	28,1027	28,0715
	100,0000	100,0000	100,0000.

Diese Analysen geben genau die Formel:

$$Cl_2\ Se_5,$$

die jedoch nicht angenommen werden kann, sowohl weil die Art der Zersetzung des Chlorids bei Gegenwart von Wasser nicht erklärt wird, als auch vorzüglich weil sie sich auf eine fehlerhafte Bestimmung stützt, in sofern das Gewicht des Selens um die ganze Menge der darin enthaltenen selenigen Säure zu hoch ausfallen wird; andererseits ist auch das Chlor dieser Verbindung, das durch Differenz bestimmt worden war, um dieselbe Quantität zu gering. Aus diesem Grunde fand ich mich veranlasst, die Formel $Cl\ Se_2$ von Berzelius und den Namen Selenchlorür (*chloride biselénieux*), entsprechend dem Schwefelchlorür, anzunehmen. Diese Formel, mit Se = 490,93 und Cl = 443,20 berechnet, giebt folgende procentische Zusammensetzung:

Selen	68,89
Chlor	31,11
	100,00.

Dieser Formel zufolge würde das Selenchlorid an das Wasser 34,44 p. C. Selen abgeben, während ich nur 29,50 fand. Diese Differenz muss allein der Menge des in dem Selen zurückgehaltenen Chlorides zugeschrieben werden; sie ist viel grösser in dem durch Wasser gefällten, als in dem mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak erhaltenen. Es entwickelt sich auch eine ziemliche Quantität Chlorid, wenn man das Selen, vor dem Trocknen im Wasserbade, in einer an dem einen Ende verschlossenen Röhre erhitzt. Die Formel

$$Cl\ Se_2$$

erklärt alle bei der Analyse dieser Verbindung beobachteten Reactionen und stellt zu gleicher Zeit eine Analogie mehr zwischen dem Selen und dem Schwefel fest.

Wenn das Selenchlorür sich bei Gegenwart von Wasser zersetzt, so scheint es sich direct in Selen, Chlorwasserstoffsäure und selenige Säure umzuwandeln, obgleich die Sauerstoffmenge dieser Säure zweimal so gross ist als die des in dem Chlorür enthaltenen Chlors; die nach der Einwirkung erhaltene Lösung zeigt wenigstens alle unterscheidenden Kennzeichen der selenigen Säure, so dass die Formel der Reaction sein muss:

$$Cl\ Se_2 + 2\ O\ H = Cl\ H,\ O_2\ Se + Se,\ H.$$

Es bleibt nun noch übrig, festzustellen, dass die Gasentwickelung, die man stets unter diesen Umständen bemerkt, wirk-

lich von Wasserstoff herrührt; wegen der geringen Menge konnte ich die Probe nicht anstellen.

XI.

Ueber die Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes in der Wärme.

Von

J. Persoz.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXIII, 48.)

Es wurde bisher angenommen, dass das salpetersaure Silberoxyd, bis unter die Rothglühhitze erhitzt, schmilzt und bei beginnendem Rothglühen sich in Sauerstoff und salpetrigsaure Dämpfe zersetzt; aus einigen in Folgendem erwähnten Versuchen geht aber hervor, dass sich, ausser den salpetrigsauren Dämpfen und dem Sauerstoff, noch eine gewisse Menge salpetrigsaures Salz bildet. Die Erzeugung dieses letzteren hat durchaus nichts Ueberraschendes, wenn man sich der Arbeiten Gay-Lussac's erinnert, in welchen ein ähnliches Verhalten bei dem Blei- und Silberoxyd und den alkalischen Basen nachgewiesen worden ist. Es ist bekannt, dass salpetersaures Kali, bei vorsichtigem Erhitzen, ein Drittheil seines Sauerstoffs verliert und ein neues Salz derselben Base bildet, das aber eine minder sauerstoffreiche Säure als die Salpetersäure, nämlich die salpetrige Säure, enthält. Diese Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$N\,O_5,\ K\,O = N\,O_3,\ K\,O + O_2.$$

In Betracht dieser Beziehungen entstand die Frage, ob das salpetersaure Silberoxyd, dessen Base eine so kräftige ist, sich, mindestens innerhalb gewisser Grenzen, auf dieselbe Weise wie die salpetersauren Alkalien verhalten möchte. Ich liess zu diesem Zwecke 15 Grm. salpetersaures Silberoxyd in einer Retorte, an welche eine Röhre zum Auffangen der Gase angebracht war, bei einer allmählig gesteigerten Temperatur schmelzen. Die

Temperatur hatte noch nicht die Rothglühhitze erreicht, als sich schon aus der ruhig fliessenden Masse Gasblasen entwickelten, die anfangs farblos waren, aber durch eine bald entstehende schwach röthliche Färbung auf entscheidende Weise die Gegenwart salpetrigsaurer Dämpfe darthaten. Nachdem auf diese Weise ungefähr 3 Deciliter reines Sauerstoffgas erhalten worden waren, stellte ich das Glühen ein und behandelte die zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Masse mit siedendem Wasser, wobei nur ein sehr kleiner Theil, aus metallischem Silber bestehend, ungelöst zurückblieb. Aus der Flüssigkeit schieden sich mit der Zeit lange, äusserst feine Nadeln aus, die ihren chemischen Eigenschaften zufolge aus salpetrigsaurem Silberoxyd bestanden. Die Mutterlauge, welche von diesen Krystallen abgegossen worden war, enthielt nur das salpetersaure Salz derselben Base.

Da sich unter den Zersetzungsproducten metallisches Silber fand und ausserdem Proust gezeigt hat, dass eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die man bei Gegenwart von metallischem Silber sieden lässt, sich in eine neue Verbindung, aus salpetrigsaurem Salz bestehend, umwandelt, so entstand die Frage, ob die in der Lösung des salpetersauren Silberoxydes entstandenen Krystalle nicht von der Einwirkung des Silbers auf das salpetersaure Salz während der Auflösung dieses letzteren herrühren möchten.

Es war schwierig, eine derartige Annahme gelten zu lassen, da ich einerseits das Sieden nicht so lange fortgesetzt hatte, um eine Einwirkung des Silbers auf das salpetersaure Salz vermuthen zu können, und andererseits das von Proust entdeckte Salz, das eine verschiedene Menge Base enthält, nur so lange krystallisiren kann, als die Flüssigkeit eine Dichtigkeit von mehr als 2,4 hat. Um jedoch die Frage zu erledigen, schien es mir passend, folgende zwei Versuche anzustellen:

1) Ich mischte mit der Mutterlauge der Flüssigkeit, aus welcher sich die salpetrigsauren Silberoxydkrystalle abgesetzt hatten, das abgeschiedene metallische Silber, liess das Ganze sieden, anfangs nur einige Minuten lang, wie es mit dem Glührückstande des salpetersauren Salzes geschehen war, darauf nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine Stunde lang; aber das zuerst

erhaltene Salz konnte weder nach dem einmaligen, noch nach dem zweiten Sieden dargestellt werden.

2) Nachdem salpetersaures Silberoxyd, wie bei dem oben erwähnten Versuche, erhitzt worden war, um einen Theil seines Sauerstoffs auszutreiben, wurde der Glührückstand, anstatt in der Wärme, bei einer Temperatur von + 4° mit einer Quantität Wasser ausgezogen, die hinlänglich war, um das noch in der Masse enthaltene salpetersaure Salz aufzulösen; es blieb ein grauer Rückstand, der unlöslich in kaltem Wasser war, sich aber in heissem leicht löste und sich aus dieser Lösung nach dem Erkalten in Gestalt langer Nadeln ausschied, die alle Eigenschaften des salpetrigsauren Silberoxydes hatten.

Da ich durch diese Versuche die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass die Bildung des salpetrigsauren Silberoxydes das Resultat der Zersetzung des salpetrigsauren Salzes derselben Base durch den Einfluss der Wärme ist, so schien es mir natürlich anzunehmen, dass das letztere durch vorsichtiges Erhitzen gänzlich in salpetrigsaures Salz umgewandelt werden könne; alle deshalb angestellten Versuche blieben aber fruchtlos. Es war mir unmöglich, nicht nur das salpetersaure Silberoxyd so zu glühen, um es ganz in salpetrigsaures umzuwandeln, als auch die Menge des salpetrigsauren Salzes über eine bestimmte Quantität hinaus zu vergrössern, und zwar aus dem Grunde, weil ich bei Untersuchung der Eigenschaften dieses Salzes fand, dass sich dasselbe weit eher als das salpetersaure Salz zersetzt. Die Bildung und das Vorhandensein dieses Salzes lässt sich in dem vorliegenden Falle nur durch die Annahme erklären, dass dasselbe durch die Gegenwart des salpetersauren Silberoxydes eine Stabilität erlangt, die es im isolirten Zustande nicht besitzt. Ist dem so, so muss das salpetersaure Silberoxyd durch ein noch beständigeres Nitrat ersetzt werden können und es fand diess auch in der That statt; als ich ein Gemenge von gleichen Theilen salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kali schmolz und glühte, erhielt ich eine weit grössere Menge salpetrigsaures Salz, indem weniger Silber frei wurde. Diese Darstellungsart des salpetrigsauren Silberoxydes scheint mir die sicherste zu sein.

Ich führte oben an, dass dieses salpetrigsaure Salz sich nur wenig in kaltem, leicht aber in warmem Wasser löst und

daraus beim Erkalten in Form langer Nadeln herauskrystallisirt. Diese Nadeln sind sehr fein, von fettem, wolligem Aussehn und erscheinen in der Flüssigkeit, aus der sie sich ausschieden, farblos, während sie für sich eine mehr oder minder deutliche wassergrüne Färbung zeigen. Werden diese Krystalle in einer Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, so zersetzen sie sich unmittelbar in salpetrigsaure Dämpfe und Silber, welches letztere die Form des Salzes beibehält; wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so zersetzen sie sich auf der Stelle und erzeugen salpetrigsaure Dämpfe und schwefelsaures Salz.

I. 0,75 Grm. hinterliessen beim Glühen in einem Porcellantiegel einen Rückstand von 0,524 Grm. metallischem Silber.

II. 0,483 Grm. dieser Krystalle, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 0,448 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

Diesen Analysen zufolge enthalten 100 Theile dieser Krystalle:

	I. Analyse.	II. Analyse.
Silber	69,86	69,87.

Die Menge Silber entspricht ziemlich der des von Mitscherlich erhaltenen salpetrigsauren Salzes, der in 100 Theilen 70,082 fand.

Aus diesen Untersuchungen glaube ich die Schlüsse ziehen zu können:

I. dass sich das salpetersaure Silberoxyd, bis zu einem gewissen Puncte, wie die salpetersauren Alkalien verhält und sich unter dem Einflusse der Wärme theilweise in salpetrigsaures Salz umwandeln kann;

II. dass sich dieses salpetrigsaure Salz nur bei Gegenwart von Nitraten bildet, die ihm Stabilität geben, wie von salpetersaurem Silberoxyd, Kali, Natron und anderen salpetersauren Alkalien.

XII.

Notiz über den Wassergehalt des neutralen salpetersauren Wismuthoxydes.

Von

W. Heintz.

In den *„Memoirs and proceedings of the chemical society of London“ (Vol. III, p. 480;* übersetzt in diesem Journal Bd. 44, S. 179) findet sich eine Arbeit von John Hall Gladstone über die Nitrate des Wismuths und des Kupfers, in welcher der Verfasser sich unter andern zum Ziel gesetzt hat, den Wassergehalt des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds zu bestimmen. Er findet denselben grösser, als man ihn bisher angenommen hat, und beschreibt seine Versuche namentlich deshalb genau, weil ich für das Salz die Formel $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\,\ddot{\mathrm{N}}_3 + 9\,\dot{\mathrm{H}}$ angegeben habe.

In der That habe ich in meinem Aufsatze „Untersuchung einiger Verbindungen des Wismuths etc.“ *) zwei Analysen dieses Salzes, von denen jedoch nur die eine vollständig geglückt war, mitgetheilt, aus denen ich jene Formel jedoch nicht ableitete, sondern durch welche ich sie nur bestätigt zu haben glaubte. Meine Versuche mit diesem Salze wurden, wie auch in meinem Aufsatze gesagt ist, weniger deshalb ausgeführt, um eine Formel für dasselbe aufzustellen, als vielmehr, um die Brauchbarkeit der bei Untersuchung des basischen Salzes zu benutzenden analytischen Methode durch den Vergleich der durch die Analyse gefundenen Zahlen mit den aus der als bekannt angenommenen Formel berechneten nachzuweisen. Deshalb sind die zu jenen zwei Analysen verwendeten Proben des Salzes nicht mit der Sorgfalt vom hygroskopischen Wasser befreit worden, mit der es geschehen muss, wenn man den Krystallwassergehalt namentlich einer verwitternden Substanz bestimmen will, was, wie gesagt, nicht mein Zweck war. Sie wurden lufttrocken angewendet, waren daher wohl schon etwas verwittert. Es ist übrigens richtig, was H. Gladstone sagt, dass ich etwas mehr Wasser ge-

*) Poggendorff's Ann. Bd. 63, S. 83.

funden habe, als der Formel $\dddot{N}_3 \ddot{B}i + 9 \dot{H}$ entspricht, allein in meinem Aufsatz findet sich nirgends, wie H. Gladstone meint, dass ich diesen Ueberschuss an Wasser aus dem Nitrate noch anhängendem Wasser ableitete.

Da demnach die Versuche des H. Gladstone keine in meinem früheren Aufsatze enthaltene neue Angabe widerlegen, so hätte ich es unterlassen können, die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel $\ddot{B}i \dddot{N}_3 + 10 \dot{H}$ zu prüfen; allein der Umstand, dass derselbe behauptet, das nach seiner eigenen Angabe verwitternde Salz könne 24 bis 48 Stunden im Vacuum neben Stücken von kaustischem Kali liegen, ohne Wasser zu verlieren, veranlasste mich dennoch zu einigen Versuchen, die ich im Folgenden beschreiben will.

Frisch aus der Mutterlauge herausgenommene, gut abgetrocknete Krystalle des neutralen salpetersauren Wismuthoxydes wurden fein gerieben und neben trocknem kaustischem Kali in das Vacuum gebracht. Als nach 24 Stunden die Glocke, unter welcher die Substanz sich befand, abgenommen wurde, roch der innere Raum derselben deutlich nach salpetersauren Dämpfen, was mich zu der Vermuthung führte, das Salz möchte unter der Luftpumpe selbst von seiner Säure verlieren. Die fernere Untersuchung des so behandelten Salzes bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

0,7425 Grm. desselben lieferten, in einem ähnlichen Apparate, wie ich ihn in meinem früheren Aufsatze*) beschrieben habe, geglüht, 0,048 Grm. Wasser und 0,4418 Grm. Wismuthoxyd. Die Salpetersäure wurde durch den Verlust bestimmt. Darnach bestand das Salz aus 6,46 p. C. Wasser, 59,50 p. C. Wismuthoxyd und 34,04 p. C. Salpetersäure.

Aus den Resultaten dieser Analyse geht unzweifelhaft hervor, dass das so behandelte Salz nicht allein Wasser, sondern auch Salpetersäure verliert. Denn das krystallisirte Salz enthält nach den Analysen des H. Gladstone 19 p. C. Wasser, und auf 59,50 p. C. Wismuthoxyd müssten 40,69 p. C. Salpetersäure gefunden worden sein.

Bei einem folgenden Versuche wurden 1,2695 Grm. der von

*) Poggendorff's Ann. Bd. 63, S. 84.

der oberflächlichen Feuchtigkeit befreiten, darauf zerriebenen Krystalle in einem gewogenen Tiegel unter die Glocke der Luftpumpe neben Kalistücken gebracht. Nach 24 Stunden wog der Rückstand im Tiegel nur noch 0,9615 Grm. und hinterliess nach dem Glühen 0,6095 Grm. Wismuthoxyd. Diess beträgt 48,01 p. C. des krystallisirten, dagegen 63,39 p. C. des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes!

Ein dritter Versuch wurde wie der vorige ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass anstatt der Kalistücken ein kleines Stück Aetzkalk, das schon zu zerfallen angefangen hatte, also nicht mehr sehr stark Wasser anziehen konnte, unter die Luftpumpe gebracht wurde. 2,570 Grm. wogen nach 24 Stunden nur noch 2,332 Grm. und hinterliessen beim Glühen 1,2475 Grm. Wismuthoxyd, was 48,42 p. C. des krystallisirten und 53,37 p. C. des getrockneten Salzes entspricht. Also selbst in diesem Falle hatte das Salz Wasser verloren.

Es ist nach diesen Resultaten unbegreiflich, wie es möglich war, dass H. Gladstone das von ihm untersuchte Salz selbst 48 Stunden neben Kalistücken im Vacuum hat stehen lassen können, ohne einen Verlust an Wasser, geschweige denn an Salpetersäure zu bemerken!

Es lag nahe, auch gegen seine übrigen Versuche in Betreff des Wassergehaltes des neutralen Wismuthnitrats Verdacht zu schöpfen, und ich habe deshalb einige Versuche angestellt, welche jedoch die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel bestätigen.

Zuerst unterwarf ich ein äusserlich abgetrocknetes, nicht zerriebenes, keine Spur von Verwitterung zeigendes Stück eines schön ausgebildeten Krystalls dieses Salzes der Untersuchung.

I. 0,8325 Grm. lieferten nach der oben schon erwähnten Methode 0,166 Grm. Wasser und 0,395 Grm. Wismuthoxyd. Diess entspricht 47,45 p. C. des letzteren, 19,94 p. C. Wasser und 32,61 p. C. Salpetersäure.

Da jedoch mit Sicherheit anzunehmen war, dass bei diesem Versuche der Wassergehalt zu gross ausgefallen sei, denn alles mechanisch zwischen den Krystalllamellen eingeschlossene Wasser war als Krystallwasser mit gewogen worden, so wurde bei den beiden folgenden Versuchen das Salz fein zerrieben und, in einer dünnen Lage zwischen vielfach zusammengelegtem Fliess-

papier gepresst, drei bis vier Stunden sich selbst überlassen. Man konnte annehmen, dass das mechanisch anhängende Wasser ziemlich vollständig in das Fliesspapier einziehen konnte, während das Salz wegen des mangelhaften Luftzutritts doch nicht wesentlich verwittern konnte.

II. 0,7633 Grm. des so getrockneten Salzes lieferten 0,142 Grm. Wasser und 0,373 Grm. Wismuthoxyd. Diess entspricht 18,60 p. C. Wasser, 48,87 p. C. Wismuthoxyd und 32,53 p. C. Salpetersäure.

III. 0,842 Grm. desselben gaben 0,1558 Grm. Wasser und 0,4105 Grm. Wismuthoxyd. Darnach besteht es aus 18,50 p. C. Wasser, 48,75 p. C. Wismuthoxyd und 32,75 p. C. Salpetersäure.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Wismuthoxyd	47,45	48,87	48,75	48,45	$\ddot{\text{Bi}}$
Salpetersäure	32,61	32,53	32,75	33,14	3 $\ddot{\text{N}}$
Wasser	19,94	18,60	18,50	18,41	10 $\dot{\text{H}}$
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Es ist auffallend, dass in der ersten Analyse, wo die gefundene Wassermenge zu gross ist, dennoch das Verhältniss zwischen Salpetersäure und Wismuthoxyd das von der Formel verlangte ist, wogegen bei der zweiten und dritten Analyse zwar die gefundene Wassermenge der nach der Formel berechneten genau entspricht, dagegen die gefundene Menge des Wismuthoxydes etwas zu hoch, die der Salpetersäure etwas zu gering ausgefallen ist. Vielleicht ist dieses Resultat dem Umstande zuzuschreiben, dass das Fliesspapier nicht ganz ohne zersetzenden Einfluss auf das neutrale Wismuthnitrat war.

Jedenfalls bestätigen jedoch diese Analysen die Angabe des H. Gladstone, dass nämlich die Zusammensetzung dieses Salzes nicht durch die Formel $\ddot{\text{Bi}}\,\ddot{\text{N}}_3 + 9\,\dot{\text{H}}$, wie man früher glaubte, sondern durch die Formel $\ddot{\text{Bi}}\,\ddot{\text{N}} + 10\,\dot{\text{H}}$ ausgedrückt wird.

Schliesslich will ich nur noch bemerken, dass die Formel $\ddot{\text{Bi}}\,\ddot{\text{N}} + \dot{\text{H}}$, welche H. Gladstone für das durch Erhitzen des neutralen Salzes bis 300° F. erhaltene basische Salz annimmt, schon in dem oben erwähnten Aufsatze von mir für das

aus der salpetersauren Lösung durch möglichst wenig Wasser gefällte und nur durch Auspressen gereinigte Salz aufgestellt worden ist.

XIII.

Untersuchung über die Natur und die Zusammensetzung der käuflichen gemischten Vitriole.

Von

Julius Lefort.

(Annal. de Chimie et de Physique, XXIII, 95.)

Unter den Namen: *gemischter Vitriol, salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, cyprischer gemischter Vitriol* und *Adlervitriol* versteht man im Handel mehrere Salze, die seit einer Reihe von Jahren zum Schwarzfärben und zum Einweichen des Getreides angewendet werden.

Sie werden in zwei wohl unterschiedene Sorten eingetheilt:

1) *in salzburger Vitriol;*
2) *in cyprischen gemischten Vitriol.*

In dem salzburger Vitriol zeigt uns die Analyse die Gegenwart von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul, in dem cyprischen gemischten Vitriol die von schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxydul und Zinkoxyd.

Man pflegt diese Salze im Handel als Gemenge der eben erwähnten Salze in veränderlichen Verhältnissen zu betrachten.

Eine mit denselben angestellte Prüfung zeigte mir, dass sich beide zwei schwefelsauren Doppelsalze der Talkerdereihe anschliessen und sich durch folgende Formel ausdrücken lassen:

$$(S\,O_3,\ M\,O + 3\,S\,O_3\ M\,O) + 28\,H\,O.$$

Die Verbindungen, welche die schwefelsauren Salze des Kupferoxydes, Eisenoxyduls und Zinkoxydes unter sich eingehen, wurden zuerst von Beudant bemerkt.

Dieser Chemiker machte die Beobachtung, dass, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul mischt,

die entstehenden Krystalle beständig die Form des schwefelsauren Eisenoxyduls haben, vorausgesetzt, dass dieselben wenigstens 9—10 p. C. davon enthalten.

Auf dieselbe Weise erhielt er Krystalle von der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls, als er schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenoxydul und Zinkoxyd mit einander mischte; bei der Analyse fand er, dass ein solches Gemenge aus 75 Theilen schwefelsaurem Zinkoxyd, 21 Theilen schwefelsaurem Kupferoxyd und 4 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul besteht.

Er erklärt darauf die Bildung dieser Krystalle aus der Vereinigung des schwefelsauren Kupferoxyds und Zinkoxyds vermittelst des schwefelsauren Eisenoxyduls, von welchem allein die Krystallform abhängt. Er bezeichnet sie als *chemisches Gemenge*, um sie von denen, die sich in bestimmten Verhältnissen bilden, zu unterscheiden.

Wollaston (*Annales de Chimie et de Physique, 2 série, VII, 393*) glaubt nicht, dass die Bildung der von Beudant beschriebenen Salze dem schwefelsauren Eisenoxydul zugeschrieben werden kann; es gelang ihm nämlich, Krystalle von der Form des letzteren darzustellen, als er in verschiedenen Verhältnissen schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd mit einander mengte, obgleich beide von Eisen vollkommen frei waren.

Dieses Resultat wurde einige Jahre später von Mitscherlich bestätigt.

Nach Wollaston besteht in diesen Salzen eine innige chemische Vereinigung und er giebt nur ungern zu, dass durchsichtige Körper, wie die schwefelsauren Salze des Kupferoxyds, Zinkoxydes und Eisenoxydules, als blosse Gemenge betrachtet werden können.

Alle von mir angestellten Versuche stimmen mit den Ideen Beudant's und Wollaston's überein.

Das Studium dieser verschiedenen Salze wird lehren, unter welchen Umständen man Gemenge und Verbindungen erhält.

Salzburger Vitriol.

Der salzburger Vitriol oder besser der Doppelvitriol, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Kupferoxyd bestehend, wird in Frankreich seit ungefähr zwanzig Jahren fabricirt. Paris, Vienne

in der Dauphiné und Buxweiler sind die Hauptorte, von welchen der Handel dieselben bezieht.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist je nach den Fabriken verschieden und sein Werth ist um so grösser, je mehr dasselbe schwefelsaures Kupferoxyd enthält. Man pflegt dasselbe zu unterscheiden als *ein* Adler-, *zwei* Adler- und *drei* Adlervitriol.

Der Zwei-Adlervitriol enthält mehr schwefelsaures Kupferoxyd als der Ein-Adlervitriol und die Drei-Adlervarietät ist noch kupferreicher als die beiden ersten Arten.

Diese Salze werden erhalten, indem man die Kupfer- und Eisenkiese an der Luft röstet, oder Kupfer und Eisen mittelst Wärme oxydirt; die entstandenen Oxyde werden darauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die abgedampften Flüssigkeiten setzen nach dem Erkalten die Krystalle ab.

So ist im Allgemeinen das Verfahren ihrer Darstellung; es giebt jedoch noch andere Methoden, deren Hauptsächlichstes darin zu bestehen scheint, die geeigneten Mengen Kupfer und Eisen anzuwenden und den Flüssigkeiten den passendsten Concentrationsgrad zu geben; diese Puncte werden von den Fabricanten geheim gehalten, da auf ihnen die Vorzüglichkeit der Producte vor denen anderer Fabriken beruht. Es besteht also ein grosser Unterschied, sowohl in Bezug auf ihren Werth, als auch auf ihre chemische Zusammensetzung, zwischen den z. B. in Paris und in Buxweiler fabricirten Vitriolen.

Die in Paris dargestellten Vitriole sind zum grössten Theile Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul in sehr veränderlichen Verhältnissen, sie haben alle die Krystallform des letzteren; die in Buxweiler erzeugten dagegen haben völlig bestimmte Krystallform und Zusammensetzung.

Ich habe mich daher hauptsächlich mit Untersuchung dieser letzteren beschäftigt.

Mehrere Analysen, mit regelmässig krystallisirten Proben angestellt, gaben mir:

	1 Adler.		2 Adler.		3 Adler.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
SO_3	28,54	28,17	29,11	29,65	28,91	29,01
CuO	4,42	4,29	5,13	5,04	6,83	7,01
FeO	21,83	22,67	20,00	20,40	19,24	18,17
HO	45,09	44,78	45,77	45,29	45,20	45,42
	99,88	99,91	100,01	100,38	100,18	99,61.

Alle diese Zahlen nähern sich ziemlich genau den, die der Formel:

$$S\,O_3,\ Cu\,O + 3\,(S\,O_3,\ Fe\,O) + 28\,H\,O$$

entsprechen, die nach der Berechnung folgende Zahlen giebt:

		In 100 Theilen.
4 S O_3	2004	28,76
Cu O	496	7,11
3 Fe O	1317	18,91
28 H O	3150	45,22
	6967	100,00.

Es gelang mir, dieses Salz direct darzustellen, als ich ein Aequivalent schwefelsaures Kupferoxyd mit 3 Aequivalenten schwefelsaurem Eisenoxydul mischte. Die erhaltenen Krystalle hatten die Form und die Zusammensetzung der des Handels.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

Bestimmung der Schwefelsäure).*

Substanz.	Schwefels. Baryt.	Schwefelsäure.	In 100 Theilen.
4,128	3,551	1,220	29,55
4,770	4,0565	1,394	29,23.

Bestimmung des Kupferoxydes.

Substanz.	Kupferoxyd.	In 100 Theilen.
2,176	0,0165	7,54
1,850	0,0142	7,67.

Bestimmung des Eisenoxydes.

Substanz.	Eisenoxyd.	Eisenoxydul.	In 100 Theilen.
1,307	0,2683	0,2408	18,42
1,611	0,3310	0,297	18,43.

Wasserbestimmung.

Substanz.	Wasserverlust.	In 100 Theilen.
0,9965	0,453	45,45
1,511	0,677	44,80.

Das Doppelsalz, aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul bestehend, krystallisirt, gleichviel, ob es durch den Han-

---

*) Die Schwefelsäuremenge ist bei allen meinen Analysen grösser, als sie die Berechnung giebt; der Grund davon ist der, dass ich genöthigt war, die Flüssigkeit, welche die beiden Salze enthielt, ein wenig anzusäuern, um sie vor Oxydation zu schützen. Nimmt man das schwefelsaure Kupferoxyd und Eisenoxyd so neutral als möglich, so trübt sich die Lösung bald und setzt basisches schwefelsaures Eisenoxyd ab.

del bezogen, oder künstlich dargestellt wurde, in vierseitigen Prismen mit schiefer Basis; es ist von bläulich-grüner Farbe.

Hundert Theile Wasser lösen bei einer Temperatur von 7° 75 Theile dieses Salzes auf. Siedendes Wasser löst eine noch grössere Menge.

An der Luft efflorescirt es ein wenig und verliert unter Schwefelsäure 17,88 p. C. Wasser.

Erster Versuch 17,98,
zweiter Versuch 17,23.

Diese Zahlen entsprechen zwölf Aequivalenten. Die Formel würde also sein:

$$S\,O_3,\ Cu\,O + 3\,(S\,O_3\ Fe\,O) + 16\,H\,O.$$

Bei einer Temperatur von 100° beginnt das Salz in seinem Krystallwasser zu schmelzen, von 100—120° giebt es 24 Aequivalente Wasser oder 38,75 p. C. ab.

Erster Versuch 37,94,
zweiter Versuch 38,12

und hat dann die Formel:

$$S\,O_3,\ Cu\,O + 3\,(S\,O_3,\ Fe\,O) + 4\,H\,O.$$

In diesem Zustande enthält das Salz immer noch 6,60 p. C. Wasser, die es erst bei einer Temperatur über 300° verliert.

Cyprischer gemischter Vitriol.

Der cyprische gemischte Vitriol oder das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd wird seit mehreren Jahren und besonders im südlichen Frankreich zum Anmachen des Getreides angewendet. Die meisten Landwirthe sind der Meinung, dass dieses Salz nur durch das in demselben enthaltene schwefelsaure Kupferoxyd wirke.

Es kommt in den Handel aus den Bergwerken von Chessy wo man dasselbe, nach den Angaben der Fabricanten, erhält indem man zinkhaltige Kupferkiese an der Luft verwittern lässt Es scheint aber wahrscheinlicher, dass man zur Darstellung dieses Salzes das Hydrocarbonat des Kupfer- und Zinkoxydes, oder den Buratit, benutzt, den Delesse kürzlich daselbst nachwies.

Dieses Salz erscheint in sehr voluminösen, schiefen rhomboïdischen Prismen von schön hellblauer Farbe.

Die damit angestellten Analysen gaben mir folgende Zahlen

	I.	II.
S O_3	28,17	28,04
Cu O	6,42	6,13
Zn O	19,02	19,95
Fe O	2,17	1,49
H O	44,29	44,16
	100,07	99,77.

Diese Zahlen sind denen gleich, die ein Salz von der Formel:

$$S\,O_3,\ Cu\,O + 3\,(S\,O_3,\ Zn\,O) + 28\,H\,O$$

erfordern würde.

Es gelang mir, dieses Salz künstlich auf zwei verschiedene Weisen darzustellen.

Wenn man gleiche Aequivalente schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd auflöst, so setzen sich zwei Drittheile des schwefelsauren Kupferoxydes ab. Dampft man die Flüssigkeiten weiter ein, so erhält man Krystalle von derselben Form und derselben Zusammensetzung wie die von Chessy.

Das beste Mittel aber, dieses Salz rein zu erhalten, besteht darin, ein Aequivalent schwefelsaures Kupferoxyd mit drei Aequivalenten schwefelsaurem Zinkoxyd zu mengen und die Krystalle sich über Schwefelsäure bilden zu lassen.

Die Zahlen, die ich anführen will, lassen über die vollkommene Identität dieser Krystalle mit den käuflichen durchaus keinen Zweifel übrig.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Substanz.	Schwefels. Baryt.	Schwefelsäure.	In 100 Theilen.
2,2415	1,823	0,6266	27,95
4,268	3,550	1,2201	28,58.

Bestimmung des Kupferoxydes.

Substanz.	Kupferoxyd.	In 100 Theilen.
2,176	0,014	6,48
2,152	0,0157	7,29.

Wasserbestimmung.

Substanz.	Wasserverlust.	In 100 Theilen.
1,069	0,474	44,34
0,678	0,301	44,39.

Das Zinkoxyd wurde durch Differenz bestimmt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird der Berechnung nach folgendermaassen ausgedrückt:

		In 100 Theilen.
4 S O_3	2004	27,99
Cu O	496	6,92
3 Zn O	1509	21,09
28 H O	3150	44,00
	7159	100,00.

An der Luft effloreſcirt es sehr leicht, das käufliche überzieht sich mit einer Schicht von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, weil es immer eine kleine Menge schwefelsaures Eisenoxydul enthält.

Ueber Schwefelsäure oder bis gegen 100—120° erhitzt, verliert dieses Salz 24 Aequivalente oder 37,71 p. C. Wasser.

Erster Versuch 37,11,
zweiter Versuch 37,60.

Es wird dann vollständig weiss und hat die Zusammensetzung:

$$S\,O_3,\ Cu\,O + 3\,(S\,O_3,\ Zn\,O) + 4\,H\,O.$$

Erst bei einer Temperatur über 300° verliert es sämmtliches Wasser.

Hundert Theile Wasser lösen bei 8° 80 Theile dieses Salzes auf; siedendes Wasser löst es in allen Verhältnissen.

Das käufliche Doppelsalz aus schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd enthält oft in Bezug auf das schwefelsaure Kupferoxyd überschüssiges schwefelsaures Zinkoxyd; durch abermaliges Auflösen gelingt es aber, dasselbe abzuscheiden; das überschüssige schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt dann für sich.

Sucht man nun die Constitution der so eben beschriebenen Salze zu erfahren, so findet man, dass das schwefelsaure Kupferoxyd, Eisenoxydul und Zinkoxyd, indem sich dieselben unter einander verbinden, eine gleiche Menge Wasser oder sieben Aequivalente enthalten.

Mitscherlich machte schon die Bemerkung, dass er, als er schwefelsaures Kupferoxyd und Eisenoxydul mischte, bei der Analyse eine solche Wassermenge erhielt, dass er einem jeden der beiden Salze ein Aequivalent mehr geben konnte.

Es entsteht nun die Frage, ob die 5 Aequivalente Wasser, welche das schwefelsaure Kupferoxyd, und die 6 Aequivalente, welche das schwefelsaure Nickel- und Kobaltoxyd enthalten, die äussersten Glieder der Hydratation dieser Salze sind.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle schwefelsauren Salze

der Talkerdegruppe 7 Aequivalente Wasser enthalten; diejenigen, welche mit 5 oder 6 Aequivalenten krystallisiren, würden dann nur besondere Glieder der Hydratation dieser Salze sein; das erste Glied oder 7 H O erzeugt sich nur unter gewissen Umständen, eben so wie seine Verbindung mit einem anderen schwefelsauren Salze der Talkerdegruppe mit 7 Aequivalenten Wasser.

Es ist nicht unbekannt, dass eins der gewöhnlichen Resultate der Verbindung darin besteht, unbeständigen Verbindungen Beständigkeit zu ertheilen.

Nach dem Vorstehenden könnte man feststellen, dass, wenn die Verbindung von Hydraten unter sich gewöhnlich die ursprüngliche Zahl der Wasseräquivalente, die ein jedes der Hydrate besitzt, zu vermindern strebt, ihre Verbindung auch zu beweglichen, leicht zu zerstörenden Gruppen Veranlassung geben kann, die bis jetzt noch nicht reicher an Hydratwasser erhalten wurden.

XIV.

Ueber die Krystallform der beiden in der vorhergehenden Abhandlung von Lefort beschriebenen Vitriole.

Von

J. Nicklès.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, p. 104.)

Die beiden, in dieser Abhandlung beschriebenen Salze krystallisiren in dem schiefen rhombischen Systeme; sie sind mit dem schwefelsauren Eisenoxydul mit 7 Aequivalenten Wasser isomorph.

Die Krystalle des schwefelsauren Kupferoxydes mit 3 Aequiv. schwefelsauren Eisenoxyduls waren ziemlich verwittert, sie konnten deshalb nur mit dem Contactgoniometer gemessen werden.

Die Krystalle des schwefelsauren Kupfer- und Zinkoxydes gestatteten eine krystallographische Prüfung sehr gut; die erhal-

tenen Resultate sind mit den von Rose und Wollaston bei dem schwefelsauren Eisenoxydul zu 7 Aequivalenten Wasser erhaltenen fast identisch.

Die Krystallformen dieser beiden Doppelsalze unterscheiden sich von denen des letzteren schwefelsauren Salzes durch ihre Einfachheit. Das schwefelsaure Salz der Basen Kupferoxyd und Eisenoxydul zeigt keine Modification, das der Basen Kupferoxyd und Zinkoxyd ist nur durch eine octaëdrische Fläche modificirt, welche die Basis des Prisma's unter einem Winkel von 119° 20′ schneidet.

Beudant und Mitscherlich haben vor längerer Zeit schon die Eigenschaft des schwefelsauren Kupferoxydes erwähnt, in der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls zu krystallisiren, wenn es eine gewisse Menge dieses letzteren enthält.

XV.

Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Acad.)

Vor einiger Zeit suchte der Verfasser zu zeigen, dass das Chlorammonium ein vortreffliches Mittel sei, um manche Metalle, namentlich Arsenik, Antimon und Zinn, aus ihren Verbindungen vollständig zu verflüchtigen, worauf man dann die Basen, namentlich die Alkalien, mit denen die Säuren jener Metalle verbunden waren, als Chlormetalle mit grosser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmen kann. Der Verfasser machte zu gleicher Zeit darauf aufmerksam, dass sich die Anwendung des Salmiaks bei quantitativen analytischen Untersuchungen auf trocknem Wege nicht auf die Verbindungen der genannten Metalle beschränken würde. In der That kann das Chlorammonium auf mannigfaltige Weise bei der Untersuchung von Salzen metallischer Säu-

ren, selbst solcher, deren Metalle durch Chlorammonium nicht als flüchtige Chloride verjagt werden können, benutzt werden, und auch selbst Verbindungen vieler Metalle mit Schwefel, so wie mit Arsenik, Antimon, Tellur und Zinn, werden durch Chlorammonium zersetzt.

Titansaure Salze. — Glüht man Titansäure mit Salmiak, so wird das ammoniakalische Salz verflüchtigt, ohne dass die Titansäure an Gewicht abnimmt.

Die Titansäure bildet mit den Alkalien nur saure unlösliche Salze. Sie sind in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, aber ganz unlöslich, wenn sie durch Glühen ihren Wassergehalt verloren haben. Es ist also sehr schwierig, ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wenn man zugleich den Wassergehalt nicht blos durch den Verlust finden will. Es geht diess aber sehr leicht an, wenn man sie der Behandlung mit Salmiak unterwirft. Man bestimmt zuerst den Wassergehalt durch's Glühen, mengt die geglühte Verbindung mit Salmiak, glüht das Gemenge und wiederholt diese Operation so lange, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Während die Titansäure dabei unverändert bleibt, hat das Alkali Sauerstoff verloren und Chlor aufgenommen; es lässt sich daher blos durch die Gewichtszunahme die ganze Zusammensetzung des wasserfreien Salzes berechnen. Denn es verhält sich die Differenz der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Chlors zum Atomgewichte des Chlors wie der Gewichtsüberschuss zu der Menge des Chlors in der mit Salmiak behandelten Masse; durch diese Chlormenge findet man die des alkalischen Metalls, und die der Titansäure.

Eine einfache Controle dieser Bestimmung ist die, dass man die mit Salmiak geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches das alkalische Chlormetall auflöst, dessen Menge durch Abdampfen bestimmt werden kann, während die Titansäure ungelöst zurückbleibt.

Aus den Untersuchungen ergab sich, dass das bei 100° C. getrocknete Kalisalz nach der Formel $\dot{K}\,\ddot{T}i_6 + 3\,\dot{H}$, das Natronsalz aber nach der Formel $\dot{N}a_2\,\ddot{T}i_6 + 5\,\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Ersteres bildet ein Pulver, das unter dem Mikroskope ganz krystallinisch erscheint; letzteres ist unter dem Mikroskope ganz unkrystallinisch und besteht aus glasartigen Stücken.

Schwefelsaure Salze. — Die schwefelsauren Alkalien werden durch's Glühen mit Salmiak vollständig in alkalische Chlormetalle verwandelt, aus deren Gewicht sich genau die Menge des schwefelsauren Salzes ergiebt. Schwefelsaure Baryterde wird ebenfalls durch's Glühen mit Chlorammonium zersetzt, aber es ist fast unmöglich, es dahin zu bringen, dass die Zersetzung vollständig ist, weil das entstandene schmelzende Chlorbaryum die unzersetzte schwefelsaure Baryterde gegen die Zersetzung schützt. Schwefelsaure Magnesia hingegen wird durch Salmiak nicht zersetzt.

Selensaure Salze. — Selensaure Baryterde verwandelt sich, mit Salmiak geglüht, in eine Mengung von selenichtsaurer Baryterde und Chlorbaryum, welche von freiem Selen braun aussieht.

Thonerdeverbindungen. — Fein zerriebene geglühte Thonerde verflüchtigt sich durch Behandlung mit Salmiak grösstentheils. Ein kleiner Theil aber, der von gröberer Beschaffenheit ist, widersteht hartnäckig der Einwirkung des Chlorammoniums. Die Thonerde bekommt endlich durch das lange Glühen eine solche Beschaffenheit, dass sie nicht mehr durch Salmiak zerlegt werden kann.

Schwefelsaure Thonerde, mit Chlorammonium geglüht, verflüchtigt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Kali-Alaun hingegen wird zwar vollständig zerlegt, es bleibt aber nicht reines Chlorkalium zurück, sondern die schwer flüchtige Doppelverbindung vom Chloraluminium und Chlorkalium.

Beryllerde. — Ihre Verbindungen verhalten sich gegen Salmiak den Thonerdeverbindungen sehr ähnlich. Die lockere kohlensaure Beryllerde wird schneller durch Chlorammonium zersetzt als die durch Ammoniak gefällte Erde, doch auch erstere kann nicht vollständig durch erneute Behandlung mit Chlorammonium verflüchtigt werden. Je öfterer man die Erde glüht, um desto mehr widersteht sie der ferneren Zersetzung durch Salmiak.

Eisenoxyd. — Wird dasselbe mit Salmiak gemengt geglüht, so schmilzt die Mengung, steigt aber leicht aus dem Tiegel. Es verflüchtigt sich viel Eisen als Chlorid in rothen Dämpfen, und innerhalb des Tiegels setzt sich an die Wände desselben Eisenoxyd von krystallinischer Beschaffenheit, durch Oxydation aus dem Chlorid entstanden.

Manganoxyde. — Sie verwandeln sich durch Behandlung

it Salmiak in Manganchlorür, in welchem sich durch Oxydation
was Manganoxyd-Oxydul bildet.

Nickeloxyd und *Kobaltoxyd*. — Sie verwandeln sich,
t Chlorammonium geglüht, in regulinische Metalle. Arsenik-
kel (Nickelspeise) hingegen wird nur theilweise zersetzt, in-
m sich Arsenik verflüchtigt und das Nickel als Chlornickel
rückbleibt.

Wismuthoxyd. — Es reducirt sich unter lebhafter Ver-
ffung zu metallischem Wismuth.

Silberverbindungen. — Chlorsilber mit Chlorammonium
mengt und geglüht, verändert sich nicht. Silberoxyd mit Sal-
ak geglüht, hinterlässt sowohl metallisches Silber als auch Chlor-
ber. Durch die erste Einwirkung der Hitze wird ein Theil
s Oxyds zu metallischem Silber reducirt, das durch's Glühen
t Salmiak nicht verändert wird; der Theil des Oxyds, der
rch die Hitze nicht reducirt worden ist, wenn das Chloram-
nium zu wirken anfängt, verwandelt sich in Chlorsilber. —
timonsilber (natürliches, grobkörniges von Wolfach, Ag_2Sb)
rd durch Salmiak nur unvollständig zersetzt. Durch oft er-
ute Behandlung würde endlich metallisches Silber zurückblei-
n, denn je öfter man es mit Salmiak glüht, desto mehr nimmt
s Antimonsilber an Gewicht ab und desto minder spröde wird
r Rückstand.

Bleiverbindungen. — Bleioxyd mit Salmiak geglüht, ver-
ndelt sich in Chlorblei, das beim Zutritt der Luft und bei er-
utem Zusetzen von Salmiak sich gänzlich verflüchtigen kann.
hwefelblei mit Chlorammonium geglüht, giebt einen geschmol-
en schwarzbraunen Rückstand, eine Verbindung von Chlor-
d Schwefelblei, die beim Glühen beim Zutritt der Luft starke
mpfe von Chlorblei ausstösst und sich endlich durch erneu-
s Zusetzen von Salmiak gänzlich verflüchtigen kann.

Zinkoxyd. — Es verflüchtigt sich, mit Salmiak gemengt,
llständig als Chlorzink, doch sehr schwer beim Ausschluss
r Luft.

Entwässertes schwefelsaures Zinkoxyd schäumt, mit Chloram-
nium geglüht, sehr stark; der Rückstand kann endlich durch
eute Behandlung mit Salmiak vollständig verflüchtigt werden.

Chromoxyd und *chromsaure Salze*. — Ersteres erleidet
rch's Glühen mit Salmiak keine Veränderung; die chrom-

sauren Alkalien aber hinterlassen eine Mengung von Chromoxyd und alkalischem Chlormetall, welches sich bei Behandlung mit Wasser auflöst, während das Chromoxyd ungelöst bleibt. Durch diese Behandlung können die chromsauren Alkalien leicht und genau analysirt werden. Das bekannte Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd verwandelt sich nach dem Entwässern und nach dem Glühen mit Salmiak in eine Mengung von Chromoxyd und Chlorkalium.

Kieselsäure. — Nicht stark geglühte Kieselsäure verliert durch Behandlung mit Salmiak zwar etwas an Gewicht, aber durch längeres Glühen wird sie in einen solchen Zustand der Dichtigkeit versetzt, dass sie der Behandlung mit Chlorammonium widerstehen kann.

Krystallisirtes kieselsaures Natron im entwässerten Zustande wird durch Glühen mit Salmiak nur zum kleinsten Theil zersetzt.

Phosphorsaure Salze. — Phosphorsaures Natron mit Salmiak geglüht, nimmt an Gewicht zu; aber das Gewicht des Rückstandes vermindert sich durch fernere Behandlung mit Salmiak, bleibt aber immer grösser als das des angewandten phosphorsauren Salzes. Es findet eine theilweise Zersetzung statt: es bildet sich Chlornatrium, und etwas Phosphorsäure wird als Chlorid ausgetrieben. Glüht man länger, nachdem der Salmiak sich verflüchtigt hat, so wird durch die Phosphorsäure und durch den Einfluss der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeit derselben Chlor als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, woher das abwechselnde Zu- und Abnehmen des Gewichts entsteht. — Phosphorsaure Kalkerde wird durch's Glühen mit Salmiak nicht zersetzt.

Antimonverbindungen. — Der Verfasser hat schon früher gezeigt, dass aus den antimonsauren Alkalien der Antimongehalt gänzlich durch Salmiak ausgetrieben und das Alkali mit Genauigkeit als Chlormetall bestimmt werden kann. Sehr gut können durch die Behandlung mit Salmiak die Verbindungen der alkalischen Schwefelmetalle mit Schwefelantimon, namentlich das unter dem Namen des Schlippe'schen Salzes bekannte Schwefelsalz aus Schwefelnatrium und Schwefelantimon analysirt werden. Bei letzterem bleibt nach der Behandlung mit Chlorammonium reines Chlornatrium zurück, ganz frei von jeder Spur von Antimon und Schwefel.

Arseniksaure Salze. — Dass die arseniksauren Alkalien

mit grosser Leichtigkeit durch Salmiak in alkalische Chlormetalle verwandelt werden, hat der Verfasser schon früher gezeigt. Auch arseniksaure Kalkerde hinterlässt nach dem Glühen Chlorcalcium, nicht aber arseniksaure Magnesia, welche ziemlich unverändert durch die Behandlung mit Salmiak bleibt. Sie kann durch schwefelsaures Ammoniak, wie es scheint, vollständig zerlegt werden, doch ist dieses ammoniakalische Salz bei quantitativen Bestimmungen nicht gut anwendbar, da es beim Erhitzen schmilzt und stark schäumt, so dass ein Uebersteigen der Masse aus dem Tiegel schwer zu vermeiden ist.

Borsaure Salze. — Borax wird durch das Glühen mit Salmiak nicht verändert; letzterer entweicht beim Erhitzen, ehe der Borax anfängt zu schmelzen.

Fluormetalle. — Fluornatrium wird durch Glühen mit Salmiak zersetzt, jedoch schwer. Die Decke des schmelzenden Chlornatriums schützt das noch unzersetzte Fluornatrium gegen die fernere Zersetzung durch Salmiak. Schwerer als Fluornatrium wird Fluorcalcium durch Chlorammonium zersetzt.

Brommetalle. — Bromnatrium wird zwar durch's Glühen mit Chlorammonium, aber nicht vollständig zerlegt. Der durch oftmalige Behandlung mit Salmiak erhaltene Rückstand besteht zwar grösstentheils aus Chlornatrium, enthält aber immer nicht ganz unbedeutende Mengen von Bromnatrium.

Jodmetalle. — Jodkalium wird durch's Glühen mit Salmiak, jedoch selbst nach oft wiederholter Behandlung nicht vollständig in Chlorkalium verwandelt.

Es ist bemerkenswerth, nicht nur dass das Chlorammonium die Brom- und Jodmetalle nicht vollständig zersetzen kann, sondern auch, dass es sich eben so wie gegen diese auch gegen die Fluormetalle verhält, deren theilweise Zersetzbarkeit durch Salmiak nicht vorauszusehen war.

Salpetersaure Salze. — Salpetersaures Kali wird leicht und vollständig durch Chlorammonium zersetzt und giebt genau die dem Salze entsprechende Menge von Chlorkalium.

XVI.

Ueber das lösliche Eiweiss der Fische.

Von

Dr. von **Baumhauer.**

(Scheikundige Onderzoekingen, IV, S. 332.)

(Im Auszuge.)

Die Zusammensetzung des löslichen Albumins der Fische war bis jetzt noch nicht untersucht worden; ich wurde zur Untersuchung dieser Substanz durch die Resultate meiner Untersuchung über das Muskelgewebe der Fische geführt, welchen zufolge ich annehmen musste, dass bei allen derartigen Analysen der Schwefel- und Phosphorgehalt unrichtig bestimmt worden sei.

Ich wendete zu meinen Untersuchungen die *Scholle (Rhombus barbatus N., Pleuronectes rhombus L.)* und *Schellfisch (Merlangus vulgaris, Gadus Merlangus L.)* an. Zu diesem Zwecke wurde die Fleischmasse zerhackt und mit kaltem Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug filtrirt und darauf bei ungefähr 50° zum Coaguliren gebracht. Die coagulirte Masse wurde darauf mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet.

0,457 Grm. dieser Substanz aus *Scholle* liessen nach dem Verbrennen 0,0045 oder 1,00 p. C. Asche.

0,304 Grm. dieser Substanz aus *Schellfisch* hinterliessen 0,0015 oder 0,50 p. C. Asche.

Die Schwefelbestimmung der Substanz aus Schellfisch gab mit Aetzkali und Salpeter 1,385, 1,352 und 1,246 p. C., im Mittel 1,314 p. C. Schwefel. Durch die Phosphorbestimmung wurde die Abwesenheit des Phosphors dargethan.

Durch Behandeln der Substanz aus *Scholle* mittelst Salpetersäure und salpetersaurem Kali erhielt ich 1,03 p. C. S, während der Phosphorgehalt 0,72 p. C. betrug.

Das Coagulum wurde in kochender Essigsäure gelöst und Ammoniak hinzugesetzt, so dass aber die Flüssigkeit noch sauer reagirte; der dadurch entstandene Niederschlag wurde mit sie-

dendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung wurden mit aus der Scholle erhaltener Substanz vorgenommen; diese Substanz hinterliess beim Verbrennen 0,37 p. C. Asche. Die Schwefel- und Phosphorbestimmung geschah mit der aus dem Schellfisch dargestellten Substanz.

Ich erhielt in 100 Theilen:

C	54,44	54,34	—	—
H	7,03	7,07	—	—
N	15,93	16,01	15,51	15,67
S	1,66	1,54	1,48	—

Das ursprüngliche Coagulum wurde ferner in verdünnter Kalilauge gelöst, die Auflösung einige Zeit bei 90° C. gehalten und darauf 48 Stunden lang ein Luftstrom hindurchgeführt. Nach dem Filtriren wurde der folgende Körper durch überschüssige Essigsäure gefällt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet. In dieser Substanz konnte sowohl durch Erhitzen von Aetzkali auf dem Platinblech, wie durch Kochen mit Aetzkali und essigsaurem Bleioxyd nicht die geringste Spur Schwefel nachgewiesen werden. Die C-, H- und N bestimmung geschah mit der aus Scholle dargestellten Substanz, die 0,5 p. C. Asche hinterliess, die Schwefelbestimmung aber mit dem aus dem Schellfisch erhaltenen Körper.

Ich fand in 100 Theilen:

C	54,57	54,83	54,65	—
H	6,95	7,00	6,96	—
N	14,68	14,59	—	—
S	1,21	1,00	0,93	1,24.

Durch die angestellten Versuche ist sattsam bewiesen, dass in diesen Stoffen kein freier Phosphor vorkommt; die geringe Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd oder phosphorsaurer Talkerde, die ich in einigen fand, ist nur der Anwesenheit von etwas phosphorsaurem Kalke in der Asche zuzuschreiben. Da ich nun mit Mulder annehme, dass der Schwefel in diesen Substanzen, ehe sie mit Kali behandelt wurden, als S N H_2 vorkommt, der nach dem Behandeln mit Kali in S_2 O_2 übergeht, so lassen sich als Formeln für diese Substanzen folgende annehmen:

Für den in Kali gelösten und daraus durch Essigsäure gefällten Körper:

	Gefunden.	Aequivalente.	Berechnet.
C	54,72	720	54,70
H	7,01	560	7,06
N	14,67	80	14,16
O	22,61	226	22,87
S	1,13	6	1,21
	100,14		100,00

und daraus die Formel:

$$20\ (C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{10} + H\ O) + 3\ S_2\ O_2;$$

für den in Essigsäure gelösten und daraus mit Ammoniak gefällten Körper:

	Gefunden.	Aequivalente.	Berechnet.
C	54,58	360	54,67
H	7,08	282	7,11
N	15,65	44	15,57
O	21,16	104	21,03
S	1,52	4	1,62
	99,99		100,00

und daraus die Formel:

$$10\ (C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{10}) + 4\ (S\ N\ H_2 + H\ O).$$

Die Grundsubstanz, die sich in diesen Körpern findet, ist demnach:

$$C_{36}\ H_{27}\ N_4\ O_{10}.$$

XVII.

Wirkung der arsenigen Säure auf die Pflanzen.

Von

Adolph Chatin.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, 105.)

Wenn man an irgend einer beliebigen Pflanze einige Wurzeln blosslegt und dieselbe mit mehreren Litern einer Arseniklösung von $\frac{1}{2000}$ Gehalt begiesst, so wird sie fast nie in den drei ersten Tagen des Versuches unterliegen; öfters wird sie sich, nachdem sie krankhafte Erscheinungen, wie Stillstand des Wachsthums, gelbe Färbung oder selbst Vertrocknen der Blätter gezeigt hatte, wieder erholen.

Unter dem Einflusse des Arseniks färbt sich das Gewebe der Pflanzen und, wie zu erwarten war, hat die Färbung anfänglich ihren Sitz in den Faserbündeln, durch welche die Flüssigkeiten aus dem Boden in die Höhe steigen. Bei vielen Pflanzen und namentlich bei der Balsamine sind die Faserbündel schon gänzlich schwarz, während das Zwischengewebe noch gesund zu sein und die Pflanze durchaus nicht zu leiden scheint. Solche Thatsachen vertragen sich nicht mit der Ansicht von Targioni-Tozzetti*), nach welchem *lebende Pflanzen keine arsenige Säure absorbiren.*

Die Wirkungen dieses Giftes auf die Pflanzen sind übrigens durch verschiedene *innere* und *äussere* Bedingungen modificirt; das *Alter* hat auf diese Wirkungen einen weniger merklichen Einfluss als das *Temperament;* die *Geschlechter* verändern die Erscheinungen durchaus nicht.

Die *Species* ist unter allen den Vegetabilien eigenthümlichen Bedingungen diejenige, die den grössten Einfluss ausgeübt hat. Die Phanerogamen sterben gemeinlich eher als die Kryptogamen und die Dikotyledonen eher als die Monokotyledonen. Als äusserste entgegengesetzte Glieder dieser Reihe könnte man auf der einen Seite den *Mucor mucedo* und *Penicillum glaucum,* die auf feuchter arseniger Säure gedeihen, und auf der andern Seite die Sinnpflanze und die meisten Leguminosen anführen, die durch Arsenik oft nach wenig Stunden schon getödtet werden.

Bewegte Luft beschleunigt den Augenblick des Absterbens von Pflanzen, die mit ihren Wurzeln in einem arsenikhaltigen Boden stehen; im Gegentheile scheinen die Erscheinungen der Vergiftung zu verschwinden, wenn die Pflanzen, nachdem sie eine gewisse Menge Arsenik absorbirt hatten, in einen natürlichen Boden umgepflanzt wurden. *Ruhige Luft* übt eine der vorhergehenden entgegengesetzte Einwirkung aus.

Betrachtet man den *hygrometrischen Zustand der Luft,* so findet man, dass die Einwirkung der Feuchtigkeit der der Ruhe und die der Trockenheit der der Bewegung entspricht.

Das Wasser des Bodens modificirt ebenfalls die Einwirkungen des Giftes. Ist es in reichlicher Menge vorhanden, so begünstigt dasselbe die Entwickelung oder das Verschwinden der

*) *Annales des sciences naturelles,* 1846.

Erscheinungen der Vergiftung, je nachdem nun die Pflanze auf dem vergifteten Boden blieb oder nach der Absorption des Giftes umgepflanzt wurde.

Lebhaftes Licht ist immer schädlich; ich habe bei ungleich erleuchteten Pflanzen bemerkt, dass die nach der Dunkelheit gekehrte Seite beständig zuletzt abstarb.

Temperaturerhöhung (innerhalb der Grenzen einer möglichen Vegetation) ist den Pflanzen, die in dem arsenikhaltigen Boden verweilen, nachtheilig, während sie für die auf natürlichen Boden umgepflanzten günstig einwirkt. Ist der Boden, anstatt feucht, mehr trocken, so sind die angegebenen Erscheinungen mehr oder weniger umgekehrt.

Wirkt strömende *Elektricität* anhaltend ein, so wird die Vergiftung der Pflanzen, deren Fuss mit Arseniklösung begossen worden ist, verzögert; sobald aber die Zeichen der Vergiftung eintreten, sind sie auch um so bedenklicher.

Die Zeichen der Vergiftung nehmen zu, wenn man den elektrischen Funken durch eine Pflanze gehen lässt, die in einem arsenikhaltigen Boden wächst; dieselben Wirkungen werden aber auch vermindert, wenn in der Erde kein Gift mehr zu absorbiren bleibt.

Die Einwirkung der strömenden Elektricität mit Unterbrechung ist null oder wenig merklich.

Betrachtet man den *Einfluss der Jahreszeiten*, so findet man, dass der *Sommer* das Erscheinen der Vergiftungssymtome beschleunigt und sie zu gleicher Zeit schwerer, jedoch minder anhaltend macht; der *Winter* übt einen, dem des Sommers entgegengesetzten Einfluss aus, der *Frühling* und der *Herbst* geben das Mittel der erwähnten Jahreszeiten.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit den durch die Wärme und das Licht (Agentien, die den Jahreszeiten ihren hauptsächlichsten Charakter ertheilen) gegebenen führt darauf hinaus, den Einfluss der Jahreszeiten als die *Resultirende* mehrerer durch die physikalischen Agentien ausgedrückter Kräfte zu betrachten.

In Bezug auf die Einwirkung der *vorhergehenden Jahreszeiten* komme ich zu dem allgemeinen Schlusse, dass eine jede dieser Jahreszeiten den Pflanzen eine Modification ertheilt, die ihren eigenen Einfluss so überträgt, dass bei betagten Indivi-

duen verschiedener Jahreszeiten die Erscheinungen sich mit allen denjenigen vermischen, die im Besonderen die verschiedenen Jahreszeiten, während welcher sie lebten, hätten ausüben müssen.

Wenn man Pflanzen, die in einer Erde wachsen, welche den Tag zuvor mit einer Lösung von Arsenik begossen worden war, analysirt, so findet man, dass das Gift durch Absorption in alle Organe gelangt ist, zwischen welchen es sich ungleichmässig vertheilt. Es häuft sich in den Fruchtboden der Blumen (*Helianthus, Rudbeckia*) an, ist noch reichlich in den Blättertheilen enthalten, wird aber in den Früchten, Samen, Stengeln, Wurzeln und Blumenblättern immer seltener.

Der Absorption des Giftes folgt die Ausscheidung, die vollständig geschieht, wenn die Pflanze lange genug fortlebt. Es ist diess eine der hauptsächlichsten Thatsachen, die unter folgenden Einflüssen sich modificirt.

Die *Species* hat eine deutliche Einwirkung. Während bei den Bohnenarten sechs Wochen hinreichen, um sich aller arsenigen Säure zu entledigen, die sie, ohne einzugehen, absorbiren konnten, brauchen die meisten der andern Dikotyledonen drei bis fünf Monate, um dasselbe Resultat zu erzeugen. Die Monokotyledonen behalten im Allgemeinen Spuren von Gift länger als sechs Monate bei sich; die Rennthierflechte fand sich noch nach zwei Jahren seit Beginn des Versuches arsenikhaltig.

Das *junge Alter* der Pflanzen begünstigt die Ausscheidung des Giftes, auf welche das *Geschlecht* ohne allen Einfluss ist.

Durch *trockne* und *bewegte* Luft geht die Entfernung des Giftes rasch vor sich. Das Gegentheil findet statt, wenn die vergifteten Pflanzen einer ruhigen und feuchten Luft ausgesetzt sind.

Temperaturerhöhung verhält sich wie bewegte, trockne Luft.

Feuchtigkeit des Bodens ist der Ausscheidung des Giftes ebenfalls förderlich; lebhaftes und fortgesetztes Licht verhindert dieselbe. Fortgesetzte Dunkelheit ist jedoch der Ausscheidung nicht so günstig als ein Wechsel von wenig Licht und vieler Dunkelheit.

Die *Elektricität* begünstigt das Ausscheiden, wenn man durch die Pflanzen längere Zeit Funken schlagen lässt; sie verhindert

hingegen oder bewirkt nur ein negatives Resultat, wenn man sie als fortwährenden oder unterbrochenen Strom einwirken lässt.

Die Einwirkung der Jahreszeiten auf die Ausscheidung gehört zu den bezeichnetsten; der Frühling und der Herbst sind am günstigsten, darauf kommt der Sommer und zuletzt der Winter. Ist jedoch der Sommer ein feuchter, wie der des Jahres 1845, so nimmt er seinen Platz vor dem Herbst ein.

Bei diesen Versuchen hat man sich vor einer Fehlerquelle zu hüten, die in Bezug auf die Absorption des Giftes stattfinden kann und die um so leichter übersehen wird, wenn man nur die in gewöhnliche Erde den Tag nach der Vergiftung umgepflanzten Vegetabilien vergleicht; man findet, dass die äussern Umstände, die die giftigen Eigenschaften verringern oder vermehren, genau dieselben sind, welche in beständiger Beziehung die Ausscheidung erleichtern oder erschweren. Bei Vergleichung der giftigen Wirkungen und des Ausscheidungsvermögens der verschiedenen Pflanzen finden wir, dass *die Ausscheidung um so schneller bei irgend einer Species vor sich geht, je mehr dieselbe für das Gift empfindlich ist.*

Die von den Pflanzen absorbirte arsenige Säure geht mit den alkalischen Basen, die stets in ihrem Safte enthalten sind, eine Verbindung ein. Das aus dieser Verbindung hervorgehende, sehr lösliche Salz wird durch die Wurzeln ausgeschieden.

Die Analyse des Bodens, kurze Zeit nach Abscheidung des löslichen arsenigsauren Salzes, gestattet letzteres nachzuweisen, aber bald darauf bildet die arsenige Säure mit der Base des Kalksalzes eine unlösliche Verbindung.

Die Einwirkung des Regens, welcher das ausgeschiedene arsenigsaure Salz aus dem Bereich der Absorption der Wurzeln bringt, und die Bildung von arsenigsaurem Kalk sind Ursachen, welche die Resorption des Giftes verhindern.

Chlorcalcium ist Gegengift für die von den Pflanzen absorbirte arsenige Säure.

Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die Behandlung der Cerealien mit Arsenik fruchtlos ist; sie lehrt ferner, warum Thénard, Orfila, Soubeiran, Girardin, als sie Arsenik in reifem Korn nachweisen wollten, das vor dem Säen mit Arsenik behandelt worden war, nur negative Resultate erhielten.

XVIII.

Einige Beobachtungen über den Einfluss des Kochsalzes auf die Milcherzeugung bei den Kühen.

Von

Boussingault.

(Annales de Chimie et de Phys. XXII, p. 508.)

Die Kuh, an welcher die Beobachtungen angestellt wurden, war die 18. des Stalles und war eine gute Milchkuh. Sie hatte den 1. März 1847 zwei Kälber geworfen und war den 21. Mai besprungen worden. Vom 29. April an war sie mit gutem Heu nach Belieben gefüttert worden. Das Wägen des Futters und das Melken war unter Aufsicht vorgenommen worden. In dieser ersten Reihe hatte die Kuh kein Salz unter dem Futter erhalten.

	Datum.	Verbrauchtes Heu.	Milchquantum. des Morgens. Litres.	des Abends. Litres.	Gesammtmenge. Litres.
April	29	10	4,0	4,2	8,2
„	30	20	4,1	4,3	8,4
Mai	1	20	3,7	3,6	7,3
„	2	20	3,8	3,8	7,6
„	3	20	4,0	3,5	7,5
„	4	20	4,0	4,0	8,0
„	5	20	3,7	4,2	7,9
„	6	20	3,8	3,6	7,4
„	7	20	3,8	3,9	7,7
„	8	20	4,3	3,8	8,1
„	9	20	4,6	4,1	8,7
„	10	20	4,0	4,3	8,3
„	11	20	4,4	4,5	8,9
„	12	20	4,4	4,4	8,8
„	13	20	3,8	4,0	7,8
„	14	20	3,5	4,5	8,0
„	15	20	3,5	3,5	7,0
„	16	20	4,0	3,5	7,5
„	17	20	4,0	3,0	7,0
„	18	20	4,0	3,5	7,5
„	19	20	4,2	4,2	8,4
Tage	21	411	83,6	82,4	166,0

Bei diesem Verfahren betrug das täglich verbrauchte H 19,57 Kilogramme und die täglich gelieferte Milch 7,90 Kil gramme. Hundert Kilogramme Heu haben 40,39 Litres Mil erzeugt. Das Gewicht der Kuh war sich gleich geblieben u betrug 493 Kilogramme.

Vom 20. Mai ab wurden der nach Belieben ertheilten He ration täglich 60 Grammen Kochsalz zugesetzt.

	Datum.	Verbrauchtes Heu. Kilogramme.	Milchquantum des Morgens. Litres.	Milchquantum des Abends. Litres.	Gesammtmenge. Litres.
Mai	20	22	3,9	3,6	7,8
,,	21	20	3,6	4,6	8,2
,,	22	20	3,8	3,5	7,3
,,	23	20	3,6	4,1	7,7
,,	24	20	3,6	3,5	7,1
,,	25	18	3,8	3,9	7,7
,,	26	20	3,5	3,5	7,0
,,	27	20	3,5	4,0	7,5
,,	28	20	3,5	4,5	8,0
,,	29	20	4,5	4,9	9,4
,,	30	20	4,0	4,3	8,3
,,	31	20	3,8	3,8	7,6
Juni	1	20	3,3	3,5	6,8
,,	2	18	3,9	4,6	8,5
,,	3	20	3,7	4,0	7,7
,,	4	20	4,4	5,0	9,4
,,	5	20	4,4	4,1	8,5
,,	6	20	4,0	4,1	8,1
,,	7	18	3,4	4,0	7,4
,,	8	20	3,9	3,9	7,8
,,	9	20	3,2	3,5	6,7
,,	10	20	4,0	4,5	8,5
,,	11	22	4,5	4,0	8,5
,,	12	18	4,1	4,3	8,4
,,	13	20	4,0	4,2	8,2
,,	14	20	4,0	4,5	8,5
,,	15	20	3,5	4,9	8,4
Tage	27	536	103,4	111,2	214,6

Mit der mit Salz gemengten Ration waren die Resultate:

Täglich verbrauchtes Heu 19,85 Kilogramme.

Täglich gegebene Milch 7,93 ,,

Hundert Kilogramme Heu haben 40,04 Litres Milch erzeu Das Gewicht der Kuh betrug zu Ende des Versuchs 498 Kil gramme.

Bei diesem Versuche war ein Einfluss des Salzes, sowo auf die Milcherzeugung als auf den Futterverbrauch, nicht bemerken.

XIX.

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Substanzen.

Von

August Cahours.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, p. 327.)

(Erste Abhandlung.)

Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Aldehyde und die Säuren der Benzoylgruppe.

In einer dies. Journ. XLI, S. 375 veröffentlichten Abhandlung bewies ich, dass das Molecül des Phosphorchlorids $P Cl_5$, der gewöhnlichen Gruppirungsart der Körper zuwider, acht Volumen Dampf entspricht. Um diese Anomalie zu beseitigen, machte ich den Vorschlag, das Phosphorchlorid als eine Verbindung von Phosphorchlorür und Chlor, zu gleichen Volumen, ohne Condensation, zu betrachten, wie es gewöhnlich stattfindet, wenn sich Körper zu gleichen Volumen verbinden.

Diese Betrachtungsweise der Constitution des Phosphorchlorids findet in der Art und Weise, in welcher sich dieser Körper zu Wasserdampf, Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgas verhält, eine beträchtliche Stütze. Es ist bekannt, dass in diesem Falle nur zwei Chlormolecüle ausgeschieden und durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Sauerstoff, Schwefel oder des Körpers $N H_2$ ersetzt werden.

Nach dieser Ansicht würde sich das Chlor in dem Phosphorchlorid in zwei wohl unterschiedenen Formen befinden. Es war demnach von Interesse, die Einwirkung dieser Verbindung auf andere wasserstoffhaltige Körper, als Schwefelwasserstoff, Wasser und Ammoniak, zu prüfen. Da fast alle organische Substanzen Wasserstoff enthalten, nahm ich mir vor, die Einwirkung des Phosphorchlorids auf diese Producte zu untersuchen, und wählte

zu diesem Zwecke Reihen analoger Körper, um aus dieser Einwirkung allgemeine Schlüsse ziehen zu können.

Von allen organischen Substanzen sind die Kohlenwasserstoffe die einfachsten, deshalb lenkte ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf dieselben; aber diese Substanzen erleiden durch die Einwirkung des Phosphorchlorids keine Veränderung, wenigstens bemerkte ich dieses Verhalten bei dem Benzin, dem Cumen, der Retinaphta und dem Naphtalin. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körper scheinen durch das in dem Phosphorchlorid enthaltene Chlor keine Veränderung zu erleiden; die Verwandtschaft dieses Körpers zum Phosphorchlorür ist jedenfalls grösser als der zur Aufhebung des Gleichgewichts des organischen Molecüls zu überwindende Widerstand. Da frühere Untersuchungen zur Gnüge gezeigt hatten, dass Alkohol und analoge Producte von dem Phosphorchlorid heftig, unter Bildung von Chloräthyl und analoger Verbindungen, angegriffen werden, war es von Wichtigkeit, zu untersuchen, welcher Ursache die Unterschiede in der Wirkungsweise des Phosphorchlorids auf Körper, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, und auf solche, die ausser diesen Elementen noch Sauerstoff enthalten, zugeschrieben werden müsse.

Die Aldehyde und die ihnen entsprechenden flüchtigen Säuren bilden völlig getrennte Reihen; ich begann die Untersuchung mit Prüfung der Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Aldehyde und die Säuren der Benzoylgruppe.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoylwasserstoff.

Sobald man Phosphorchlorid mit Benzoylhydrür zusammenbringt, findet die lebhafteste Reaction statt; die Substanz erhitzt sich dabei so sehr, dass ein Theil destillirt. Bringt man einige glühende Kohlen unter die das Gemenge enthaltende Retorte, so beginnt bald das Sieden und das Destillationsproduct kann leicht in einer abgekühlten Vorlage condensirt werden. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigt keinen constanten Siedepunct, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man bei einer neuen Destillation ein Thermometer in die Flüssigkeit hängt; dieselbe beginnt bei 108° zu sieden, während die letzten Antheile erst bei 208° übergehen.

Die zwischen 108 bis 112° siedende Flüssigkeit bildet un-

gefähr das Viertel der Gesammtmenge und ist eine vollkommen homogene Substanz. Der Rest der Flüssigkeit erhitzt sich beim Behandeln mit Wasser und erleidet eine beträchtliche Volumenverminderung. Wenn reines Wasser auf den ölartigen Rückstand nicht mehr einwirkt, behandelt man denselben mit concentrirter Kalilösung und darauf von Neuem mit reinem Wasser; zuletzt wird derselbe destillirt, nachdem man ihn vier und zwanzig Stunden lang über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt hat, um ihn von möglicherweise anhängendem Wasser zu befreien. Die so gereinigte Flüssigkeit siedet regelmässig zwischen 206 und 208° und hat mithin die Eigenschaften einer bestimmten Verbindung.

Bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoylwasserstoff bilden sich also zwei wohl unterschiedene Verbindungen, von denen die eine zwischen 108 und 110° und die andere zwischen 206 und 208° siedet. Ich untersuchte und analysirte diese Producte und erhielt folgende Resultate:

Die gegen 110° siedende Flüssigkeit ist farblos, dünnflüssig und von starkem, erstickendem Geruche. Ihr specifisches Gewicht = 1,673 bei 14°. Mit Wasser zusammengebracht, verschwindet sie unter bedeutender Wärmeentwickelung und bildet Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Diese Substanz zeigt also alle Eigenschaften und Reactionen des von Wurtz entdeckten Phosphoroxychlorürs und hat auch gleiche Zusammensetzung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,500 Grm. einer ersten Probe gaben 1,394 Chlorsilber, was 0,3412 Chlor entspricht.

II. 0,850 Grm. Substanz gaben 0,862 trocknes phosphorsaures Bleioxyd, was 0,386 Grm. wasserfreier Phosphorsäure oder 0,171 Phosphor entspricht.

III. 0,450 Grm. einer zweiten Probe gaben 1,262 Chlorsilber, was 0,309 Chlor entspricht.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Berechnet.	
Phosphor	—	20,12	—	P	400,0	20.75
Chlor	68,22	—	68,64	Cl_6	1327,8	68,87
Sauerstoff	—	—	—	O_2	200,0	10,38
					1927,8	100,00.

Bei der Dampfdichtigkeitsbestimmung dieses Productes erhielt ich folgende Resultate:

Temperatur der Luft	11°,
Temperatur des Dampfes	211°,
Gewichtszunahme des Ballons	0,596 Grm.,
Inhalt des Ballons	219 Cubikcentimeter,
Barometerstand	0,760 Millimeter,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus ergiebt sich die Zahl 6,979 für das Gewicht ei Liters, und für die gesuchte Dichte 5,372. Die Berechnung wü geben 5,324.

Der flüchtigste Theil der Flüssigkeit, die bei der Einwirk des Phosphorchlorids auf Benzoylwasserstoff entsteht, ist demn Phosphoroxychlorür.

Die gereinigte, minder flüchtige Flüssigkeit, nach dem ol beschriebenen Verfahren erhalten, hat folgende Eigenschaft sie ist klar, farblos, ihr in der Kälte schwacher Geruch w durch's Erhitzen stark und durchdringend, ihr Dampf ist s reizend. Sie siedet bei 206°, ihr specifisches Gewicht ist 1,; bei 16°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alko und Aether; eine concentrirte Kalilösung ist selbst in der Wär ohne alle Einwirkung auf dieselbe. Eine weingeistige Lösı von Schwefelkalium-Sulfhydrat wirkt energisch ein, es bildet s Chlorkalium und eine in blendend weissen, perlmutterarti Schüppchen krystallisirende Substanz, auf die ich sogleich zurü kommen werde.

Diese Verbindung gab mir bei der Analyse folgende I sultate:

I. 0,451 Grm. einer ersten Probe gaben beim Verbrennen Kupferoxyd 0,153 Grm. Wasser und 0,866 Kohlensäure.

II. 0,527 Grm. derselben Substanz gaben 0,181 Wasser u 1,009 Kohlensäure.

III. 0,429 Grm. derselben Substanz gaben 0,767 Chlorsilb entsprechend 0,188 Chlor.

IV. 0,504 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,164 Wasser u 0,954 Kohlensäure.

V. 0,485 Grm. desselben Products gaben 0,871 Chlorsilb entsprechend 0,213 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	52,36	52,21	—	52,41	—
Wasserstoff	3,76	3,81	—	3,61	—
Chlor	—	—	43,80	—	43,92

und führen zu der Formel:

$$C_{14}\ H_6\ Cl_2,$$

denn wir haben:

C_{14}	1050,0	52,26
H_6	75,0	3,72
Cl_2	885,0	44,02
	2010,0	100,00.

Bei der Dampfdichtigkeitsbestimmung dieses Productes, die ich zur Controle vorstehender Formel vornahm, erhielt ich folgende Resultate:

Temperatur der Luft	16°,
Temperatur des Dampfes	260°,
Gewichtszunahme des Ballons	0,440 Grm.,
Inhalt des Ballons	173 Cubikcentimeter,
Barometerstand	753 Millimeter,
zurückgebliebene Luft	0.

Daraus folgt die Zahl 7,339 für das Gewicht eines Liters, und für die gesuchte Dichtigkeit 5,649.

Die Berechnung würde geben 5,595, vorausgesetzt, dass vorstehende Formel 4 Volumen Dampf entspricht.

Eine zweite, bei einer Temperatur von 275° ausgeführte Bestimmung gab die Zahl 5,625, die sich sehr der durch Berechnung gefundenen nähert.

Wie man sieht, unterscheidet sich diese Verbindung von dem Bittermandelöl nur dadurch, dass in ihr zwei Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Chlor ersetzt sind. Ich bezeichne dieses neue Product mit dem Namen *Chlorobenzol*.

Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoylwasserstoff ist demnach sehr rein; sie kann folgendermaassen formulirt werden:

$$P\ Cl_5 + C_{14}\ H_6\ O_2 = P\ Cl_3\ O_2 + C_{14}\ H_6\ Cl_2.$$

Ich gab weiter oben an, dass das Chlorobenzol durch eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium-Sulfhydrat stark angegriffen werde und dass sich dabei ein weisses, perlmutterartiges Product zu gleicher Zeit mit Chlorkalium bilde. Wasser löst nur letzteres, ohne auf das erstere Product einzuwirken, es kann daher die Trennung leicht geschehen. Diese Verbindung ist wenig

löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem; aus letzterer Lösung setzt sie sich beim Erkalten fast vollständig in Gestalt glänzender Schuppen ab. Diese Verbindung schmilzt bei 64° und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei noch viel höherer Temperatur siedet sie, färbt sich und erleidet eine theilweise Zersetzung. Salpetersäure, selbst verdünnte, wirkt heftig auf dieselbe ein und erzeugt ausser Schwefelsäure eine in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirte Substanz, die sich leicht in Alkalien löst.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,400 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,180 Wasser und 1,006 Kohlensäure.

II. 0,516 Grm. desselben Productes gaben 0,229 Wasser und 1,299 Kohlensäure.

III. 0,325 Grm. desselben Productes gaben 0,615 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0845 Schwefel.

IV. 0,509 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,230 Wasser und 1,289 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,58	68,65	—	69,05
Wasserstoff	4,99	4,92	—	5,01
Schwefel	—	—	26,0	—

Diese Zahlen geben die Formel:

$$C_{14} H_6 S_2,$$

denn:

C_{14}	1050,0	68,89
H_6	75,0	4,92
S_2	400,0	26,19
	1525,0	100,00.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der des Bittermandelöles, so findet man, dass beide Verbindungen nur darin von einander abweichen, dass die beiden Molecüle Sauerstoff der letzteren Verbindung durch zwei Aequivalente Schwefel ersetzt sind. Ich bezeichne dieses Product mit dem Namen *Sulfobenzol.*

Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Benzoësäure.

Bringt man trockne Benzoësäure mit Phosphorchlorid zusammen, so geht, selbst wenn man beide Körper in Pulverform anwendete, in der Kälte keine Reaction vor sich; steigert man

aber die Temperatur ein wenig, so findet lebhafte Reaction statt, es entweicht reichlich Chlorwasserstoffsäure, und wenn man in einem Destillirapparate operirt, kann man in der Vorlage eine rauchende, sehr saure und durchsichtige Flüssigkeit auffangen. Das so erhaltene Product ist complicirter Natur, es enthält Phosphoroxychlorür, Chlorbenzoyl und überschüssiges Phosphorchlorid, was leicht zu erkennen ist, indem man die Flüssigkeit von Neuem destillirt. Der Siedepunct ist anfangs bei 109°, steigert sich aber bis auf 200°. Die zwischen 109 und 112° aufgefangene Portion ist reines Phosphoroxychlorür, wie ich mich durch die Analyse und die Dampfdichte überzeugt habe. Die Antheile, welche zwischen 195 und 200° destilliren, bestehen fast ganz aus Chlorbenzoyl. Um diese Verbindung von dem möglicherweise vorhandenen Phosphorchlorid und Oxychlorür zu befreien, wird dieselbe mit kleinen Mengen kalten Wassers behandelt, welches schnell die genannten Körper zersetzt, ohne merklich auf das Benzoylchlorür einzuwirken. Letzteres wird mittelst einer Pipette getrennt, über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt und dann destillirt. Das so dargestellte Product siedet bei 196°, sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° 1,250.

Diese Verbindung gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,660 Grm. einer ersten Probe gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,206 Wasser und 1,437 Kohlensäure.

II. 0,366 desselben Productes gaben 0,117 Wasser und 0,799 Kohlensäure.

III. 0,353 desselben Productes gaben 0,361 Chlorsilber, entsprechend 0,088 Chlor.

IV. 0,534 einer zweiten Probe gaben 0,174 Wasser und 1,167 Kohlensäure.

V. 0,509 derselben Probe gaben 0,523 Chlorsilber, entsprechend 0,128 Chlor.

VI. 0,750 einer dritten Probe gaben 0,237 Wasser und 1,636 Kohlensäure.

VII. 0,446 derselben Probe gaben 0,140 Wasser und 0,973 Kohlensäure.

VIII. 0,494 derselben Probe gaben 0,511 Chlorsilber, entsprechend 0,125 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	59,40	59,53	—	59,64	—	59,44	59,59	—
Wasserstoff	3,46	3,54	—	3,60	—	3,51	3,48	—
Chlor	—	—	24,93	—	25,14	—	—	25,30
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—

und entsprechen der Formel:

$$C_{14} H_5 Cl O_2,$$

denn wir haben:

C_{14}	1050,0	59,83
H_5	62,5	3,56
Cl	442,6	25,22
O_2	200,0	11,39
	1755,1	100,00.

Zur Controle vorstehender Formel bestimmte ich die Dichtigkeit des Dampfes und erhielt folgende Resultate:

Temperatur der Luft 16°,
Temperatur des Dampfes 254°,
Gewichtszunahme des Ballons 0,390 Grm.,
Inhalt des Ballons 183 Cubikcentimeter,
Barometerstand 747 Millimeter,
zurückgebliebene Luft 1 Cubikcentimeter.

Daraus folgt die Zahl 6,479 für das Gewicht eines Liters und 4,987 für die gesuchte Dichtigkeit.

Die Berechnung giebt die Zahl 4,901, vorausgesetzt, dass die vorstehende Formel vier Volumen Dampf entspricht.

Die Analyse und die Dichtigkeit des Dampfes zeigen übereinstimmend, dass das durch die gegenseitige Einwirkung von Phosphorchlorid und Benzoësäure entstehende Product Chlorbenzoyl ist. Um den Beweis vollständiger zu liefern, studirte ich vergleichungsweise das Verhalten meines Productes und des nach dem Verfahren von Liebig und Wöhler erhaltenen; ich erhielt dabei gänzlich identische Resultate.

In Berührung mit feuchter atmosphärischer Luft verändert sich die genannte Flüssigkeit schnell und erzeugt Chlorwasserstoffsäure und schöne Krystalle, die, nachdem sie gereinigt worden waren, bei der Analyse folgende Resultate gaben:

I. 0,496 Grm. Substanz gaben 0,227 Wasser und 1,250 Kohlensäure.

II. 0,532 Grm. derselben Substanz gaben 0,244 Wasser und 1,339 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	68,76	68,64	C_{14}	1050,0	68,85
Wasserstoff	5,08	5,09	H_6	75,0	4,91
Sauerstoff	—	—	O_4	400,0	26,24
				1525,0	100,00.

Dieses Product hat folglich die Zusammensetzung der Benzoësäure und ausserdem alle Eigenschaften derselben.

Wenn man die durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoësäure erhaltene Flüssigkeit mit starkem Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sie sich stark und es entweichen saure Dämpfe; setzt man Wasser hinzu, so wird ein farbloses, schweres, gewürzhaft riechendes Oel abgeschieden. Wird letzteres durch Waschen mit alkalisch gemachtem Wasser, darauf mit destillirtem Wasser gereinigt, dann über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd destillirt, so stellt dasselbe eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar, deren specif. Gewicht 1,050 bei 15° ist und welche bei 209° siedet. Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,448 Grm. Substanz gaben 0,271 Wasser und 1,179 Kohlensäure.

II. 0,488 Grm. derselben Substanz gaben 0,299 Wasser und 1,286 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	71,80	71,82	C_{18}	1350,0	72,00
Wasserstoff	6,71	6,82	H_{10}	125,0	6,67
Sauerstoff	21,49	21,36	O_4	400,0	21,33
	100,00	100,00		1875,0	100,00.

Ich bestimmte ferner die Dichtigkeit des Dampfes, wodurch ich die Zahl 5,259 erhielt. Die Berechnung giebt für den Benzoëäther die Zahl 5,240.

Das Product der Einwirkung des PCl_5 auf Benzoësäure giebt, mit trocknem Ammoniakgas behandelt, Salmiak und eine Substanz, die alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Benzamids zeigt. Mit Anilin zusammengebracht, erhitzt sich dasselbe und bildet Benzanilid.

Die angeführten Versuche zeigen deutlich, dass das Product der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzoësäure Chlorbenzoyl ist.

Der Vorgang lässt sich leicht durch folgende Formel verdeutlichen:

$$P\,Cl_5 + C_{14}\,H_6\,O_4 = Cl\,H + P\,Cl_3\,O_2 + C_{14}\,H_5\,Cl\,O_2.$$

Da die Benzoësäure in Berührung mit Phosphorchlorid so reine Reactionen giebt, beschloss ich, die Wirkung desselben Reagens auf die von der Benzoësäure durch Substitution eines Theiles des darin enthaltenen Wasserstoffs durch verschiedene Substanzen abgeleiteten Körper zu untersuchen. Ich wählte das benzoësaure Kali, den Benzoëäther und die Nitrobenzoësäure.

Mit trocknem, reinem benzoësaurem Kali findet in der Wärme eine heftige Einwirkung statt; bei der Destillation geht eine Flüssigkeit über, die aus Phosphoroxychlorür und Chlorbenzoyl besteht, während als Rückstand in der Retorte reines Chlorkalium bleibt.

Benzoësaures Kali verhält sich demnach wie krystallisirte Benzoësäure.

Hinsichtlich des Benzoësäureäthers und des benzoësauren Methylens ist der Vorgang nicht derselbe, da Phosphorchlorid auf diese Producte durchaus nicht einwirkt; ich habe zu wiederholten Malen Phosphorchlorid und Benzoësäureäther destillirt und dadurch eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher beim Erkalten sich Phosphorchlorid krystallinisch abschied. Wird dieses Gemenge mit Wasser behandelt, so zersetzt es sich, erzeugt Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure und lässt einen Rückstand, der nach wiederholtem Waschen die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Benzoësäureäthers zeigt. Daraus geht hervor, dass diese Verbindung keine Veränderung erlitt.

Die Nitrobenzoësäure hingegen wird lebhaft angegriffen und erzeugt, wie wir sogleich sehen werden, Producte, welche denen der Benzoësäure analog sind.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf Nitrobenzoësäure.

Phosphorchlorid wirkt in der Kälte auf Nitrobenzoësäure nicht ein; wird aber die Temperatur hinreichend erhöht, so findet eine lebhafte Einwirkung statt. Erhitzt man das Gefäss, in welchem sich das Gemenge befindet, mit einigen glühenden Kohlen, so kann man in der Vorlage eine gebliche Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunct zwischen 108 und 270° variirt. Wenn man die zuletzt überdestillirten Antheile bei Seite setzt, das

Product mit kaltem Wasser behandelt und, nachdem es über geschmolzenem Chlorcalcium digerirt worden ist, von Neuem destillirt, so erhält man endlich eine gelbliche Flüssigkeit, die zwischen 265 und 268° siedet und deren specifisches Gewicht höher als das des Wassers ist. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich. An der feuchten Luft verändert sie sich nach und nach und giebt Chlorwasserstoffsäure, so wie sehr schöne Krystalle von Nitrobenzoësäure. Concentrirte Kalilauge greift diese Substanz in der Siedehitze heftig an und erzeugt Chlorkalium und nitrobenzoësaures Kali.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,825 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,181 Wasser und 1,359 Kohlensäure.

II. 0,581 Grm. desselben Productes gaben 0,117 Wasser und 0,952 Kohlensäure.

III. 0,392 Grm. derselben Substanz gaben 0,295 Chlorsilber, entsprechend 0,072 Chlor.

IV. 0,435 Grm. derselben Substanz gaben 27 Cubikcentimeter Stickstoff bei 12° und 762 Millimeter Barometerstand.

V. 0,500 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,104 Wasser und 0,834 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	44,91	44,78	—	—	45,48
Wasserstoff	2,46	2,27	—	—	2,29
Chlor	—	—	18,40	—	—
Stickstoff	—	—	—	7,39	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Diese Zahlen stimmen überein mit der Formel:

$$C_{14}\ H_4\ Cl\ N\ O_6,$$

denn:

C_{14}	1050,0	45,25
H_4	50,0	2,15
Cl	442,6	19,08
N	177,0	7,63
O_6	600,0	25,89
	2319,6	100,00.

Diese Verbindung wäre demnach Chlorbenzoyl, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Dampf von Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Trocknes Ammoniakgas wirkt auf diese Verbindung ein und bildet eine feste Masse, die

sich leicht in siedendem Wasser löst und sich aus der Lösung beim Erkalten in Gestalt gelber, feiner Nadeln abscheidet. Diese Substanz ist wahrscheinlich das Nitrobenzamid, welches Field neuerdings darstellte, indem er nitrobenzoësaures Ammoniak einer gemässigten Hitze aussetzte.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf Zimmtöl und auf Zimmtsäure.

Zimmtöl wird durch Phosphorchlorid heftig angegriffen, es entweicht chlorwasserstoffsaures Gas und das Gemenge wird bald zähflüssig. Unterwirft man das Gemenge der Destillation, so geht nur eine sehr geringe Menge Flüssigkeit über, die Substanz bläht sich beträchtlich auf und giebt eine grosse Menge einer porösen Kohle. Diese Reaction ist demnach keine reine, weshalb ich, da ausserdem der Preis des Zimmtöles ein sehr hoher ist, dieselbe nicht weiter verfolgte.

Wenn die Reaction des Phosphorchlorids auf diese Verbindung complicirter Natur ist, so ist dasselbe nicht der Fall, wenn man dieses Aldehyd durch die entsprechende Säure, durch die Zimmtsäure, ersetzt. Die Zimmtsäure verhält sich gegen das Phosphorchlorid wie die Benzoësäure, und die Reaction ist vollkommen rein; es entwickelt sich viel chlorwasserstoffsaures Gas, es bleibt in der Retorte ein fast unmerklicher Rückstand und das condensirte Product besteht aus zwei wohl unterschiedenen Substanzen, von denen die flüchtigere Phosphoroxychlorür ist; die zweite, die im Zustande der Reinheit bei 262° siedet, unterscheidet sich in Bezug auf die Zusammensetzung von dem Cinnamylwasserstoff nur dadurch, dass in ihr ein Molecül Wasserstoff durch ein Molecül Chlor ersetzt worden ist. Dieser Körper verhält sich zum gereinigten Zimmtöl wie das Benzoylchlorür zu dem Bittermandelöl; sie ist also Cinnamylchlorür, eine Substanz, die bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist.

Das Chlorcinnamyl wird rein erhalten, indem man die zwischen 250 und 265° überdestillirenden Antheile besonders auffängt, dieselben mit kleinen Mengen kalten Wassers behandelt, das decantirte Oel darauf über Chlorcalcium trocknet und zuletzt von Neuem destillirt.

Das so gereinigte Chlorcinnamyl ist eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die zwischen 260 und 262° siedet. Ihr spe-

cifisches Gewicht = 1,207 bei 16°. An der feuchten Luft verwandelt es sich schnell in Chlorwasserstoffsäure und sehr schöne Krystalle von Zimmtsäure.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,745 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,272 Wasser und 1,765 Kohlensäure.

II. 0,522 Grm. derselben Substanz gaben 0,185 Wasser und 1,235 Kohlensäure.

III. 0,496 Grm. derselben Substanz gaben 0,435 Chlorsilber, entsprechend 0,106 Chlor.

IV. 0,506 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,184 Wasser und 1,200 Kohlensäure.

V. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,434 Chlorsilber, entsprechend 0,106 Chlor.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	64,60	64,51	—	64,67	—
Wasserstoff	4,05	3,93	—	4,03	—
Chlor	—	—	21,60	—	21,20
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Sie geben die Formel:

$$C_{18}\ H_7\ Cl\ O_2,$$

denn:

C_{18}	1350,0	64,90
H_7	87,5	4,20
Cl	442,6	21,28
O_2	200,0	9,62
	2080,1	100,00.

Wenn man Alkohol auf dieses Product giesst, so erhitzt sich das Gemenge heftig; setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches alle Eigenschaften, so wie die Zusammensetzung des Zimmtsäureäthers besitzt, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,500 Grm. Substanz gaben 0,310 Wasser und 1,372 Kohlensäure; daraus folgt:

			Theorie.	
Kohlenstoff	74,82	C_{22}	1650,0	75,00
Wasserstoff	6,88	H_{12}	150,0	6,82
Sauerstoff	18,30	O_4	400,0	18,18
	100,00		2200,0	100,00.

Beim Behandeln mit Ammoniakgas giebt das Chlorcinnamyl Salmiak und eine weisse, feste Substanz, die sich in siedendem

Wasser löst und bei dem Erkalten der Lösung sich daraus in Gestalt feiner, dem Benzamid analoger Nadeln abscheidet.

Chlorcinnamyl erhitzt sich ferner stark in Berührung mit Anilin, man erhält dabei eine feste Substanz, welche, nachdem sie durch wiederholtes Waschen mit reinem und alkalischem Wasser gereinigt worden ist, sich leicht in heissem Alkohol löst und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Gestalt feiner Nadeln ausscheidet. Diese Substanz schmilzt bei erhöhter Temperatur, bei noch stärkerem Erhitzen destillirt dieselbe gänzlich über. Durch eine alkalische Lösung wird sie selbst in der Wärme kaum angegriffen. Mit Kalihydrat destillirt, zersetzt sie sich und bildet wieder Zimmtsäure und Anilin.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,273 Wasser und 1,474 Kohlensäure.

II. 0,447 Grm. derselben Substanz gaben 0,244 Wasser und 1,311 Kohlensäure.

III. 0,502 Grm. derselben Substanz gaben 27 Cubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 763 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	80,39	80,52	—	C_{30}	2250,0	80,66
Wasserstoff	6,06	6,20	—	H_{18}	162,5	5,83
Stickstoff	—	—	6,41	N	177,0	6,35
Sauerstoff	—	—	—	O_2	200,0	7,16
					2789,5	100,00.

Es ist diess demnach eine Verbindung, die dem Benzanilid entspricht, ich bezeichne sie mit dem Namen *Cinnanilid*.

Wird Chlorcinnamyl zu wiederholten Malen über Cyankalium und über Cyanquecksilber destillirt, so verändert es sich und bildet Chlorkalium oder Chlorquecksilber; zu gleicher Zeit erhält man eine Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell braun färbt. Diese Verbindung enthält noch Chlor, von welchem ich sie nicht befreien konnte; ungeachtet dessen ist dieser Körper, wie ich es auch durch die Analyse bewies, nichts Anderes als Cinnamylcyanür. An der Luft verändert er sich schnell und bildet in diesem Falle Cyanwasserstoffsäure und Zimmtsäure.

I. 0,550 Substanz gaben 0,220 Wasser und 1,470 Kohlensäure.

II. 0,348 desselben Productes gaben 22 Cubikcentimeter Stickstoff bei 12° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	72,23	—	C_{20}	1500,0	76,35
Wasserstoff	4,39	—	H_7	87,5	4,45
Stickstoff	—	7,44	N	177,0	9,01
Sauerstoff	—	—	O_2	200,0	10,19
				1964,5	100,00.

Obgleich die Resultate der Analysen mit den durch Berechnung gefundenen Zahlen nicht übereinstimmen, so scheint doch die Existenz des Cinnamylcyanürs sehr wahrscheinlich.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf das römische Kümmelöl und die Cuminsäure.

Phosphorchlorid wirkt auf das römische Kümmelöl heftig ein; kaum sind diese Körper zusammengebracht, als sich auch schon viel Wärme entwickelt. Das Gemenge hinterlässt bei der Destillation nur einen sehr schwachen Rückstand; das in der Vorlage condensirte Product enthält zwei Substanzen, von denen die eine bei 111° siedet und nur aus Phosphoroxychlorür besteht; die andere, deren Siedepunct weit höher ist, enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor. Letzteres Product kann dadurch vom Phosphoroxychlorür getrennt werden, dass man das zwischen 250° und 265° überdestillirende Product besonders auffängt, diese Flüssigkeit zuerst mit reinem Wasser und darauf mit einer verdünnten Kalilauge behandelt. Wurde die Behandlung so lange fortgesetzt, um die letzten Spuren des Phosphoroxychlorürs zu zerstören, so wäscht man die Substanz mit reinem Wasser, trocknet sie hierauf über Chlorcalcium und destillirt sie endlich.

Die so gereinigte, neue Substanz ist flüssig, farblos, vollkommen klar und erinnert durch ihren Geruch an die chlorhaltigen Producte dieser Gattung. Sie siedet zwischen 255 und 260°. Ihr specifisches Gewicht ist höher als das des Wassers; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Kalilösung scheint sie nicht verändert zu werden. Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium-Sulfhydrat greift sie

an, es bildet sich Chlorkalium und eine klebrige Substanz von unangenehmem Geruche.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,520 Grm. einer ersten Probe gaben 0,290 Wasser und 1,147 Kohlensäure.

II. 0,315 Grm. derselben Substanz gaben 0,437 Chlorsilber 0,107 Chlor entsprechend.

III. 0,496 Grm. derselben Probe gaben 0,269 Wasser und 1,08 Kohlensäure.

IV. 0,559 Grm. derselben Substanz gaben 0,308 Wasser und 1,230 Kohlensäure.

V. 0,355 Grm. derselben Substanz gaben 0,498 Chlorsilber entsprechend 0,122 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	60,15	—	59,87	60,00	—
Wasserstoff	6,19	—	6,02	6,11	—
Chlor	—	33,96	—	—	34,40.

Daraus folgt die Formel:

$$C_{20}\ H_{12}\ Cl_2,$$

denn:

C_{20}	1500,0	59,16
H_{12}	150,0	5,92
Cl_2	885,2	34,92
	2535,2	100,00.

Diese Verbindung, der ich den Namen *Chlorcuminol* gebe unterscheidet sich von dem römischen Kümmelöl nur dadurch dass in derselben zwei Molecüle Sauerstoff durch zwei Molecüle Chlor ersetzt sind. Die Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{20}\ H_{12}\ O_2 + P\ Cl_5 = P\ Cl_3\ O_2 + C_{20}\ H_{12}\ Cl_2.$$

Das römische Kümmelöl, dem Bittermandelöl entsprechend verhält sich also mit dem Phosphorchlorid ganz auf dieselbe Weise wie das letztere. Wir werden nun untersuchen, ob die Cuminsäure der Benzoësäure analoge Resultate giebt.

Cuminsäure und Phosphorchlorid wirken bei einer Temperatur auf einander ein, die 50—60° nicht übersteigt; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure, und wenn man das Gemenge destillirt, so erhält man in der Vorlage eine Flüs-

sigkeit, die aus Phosphoroxychlorür und Cumylchlorür besteht. Letzteres wird gereinigt, indem man alles zwischen 250—260° Destillirende besonders auffängt, die Flüssigkeit mit kaltem Wasser behandelt, über frisch geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und endlich von Neuem destillirt.

Das so gereinigte Chlorcumyl ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht 1,070 bei 15° beträgt. Sie siedet zwischen 256 und 258°. An der feuchten Luft zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Cuminsäure; diese Umwandlung findet noch schneller statt, wenn man die Substanz mit Kalilösung sieden lässt. Mit starkem Alkohol zusammengebracht, erhitzt sie sich heftig; bringt man zu diesem Gemisch Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das leichter als Wasser ist und nach dem Reinigen die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cuminsäureäthers zeigt.

I. 0,412 Grm. einer ersten Probe gaben 0,236 Grm. Wasser und 0,994 Kohlensäure.

II. 0,477 Grm. derselben Substanz gaben 0,266 Wasser und 1,152 Kohlensäure.

III. 0,521 Grm. derselben Substanz gaben 0,420 Chlorsilber, entsprechend 0,103 Chlor.

IV. 0,482 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,260 Wasser und 1,160 Kohlensäure.

V. 0,522 Grm. derselben Substanz gaben 0,425 Chlorsilber, entsprechend 0,103 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	65,77	65,85	—	65,63	—
Wasserstoff	6,35	6,18	—	5,98	—
Chlor	—	—	19,70	—	19,72
Sauerstoff	—	—	—	—	—

und entsprechen der Formel:

$$C_{20}\ H_{11}\ Cl\ O_2,$$

denn:

C_{20}	1500,0	65,79
H_{11}	137,5	6,03
Cl	442,6	19,41
O_3	200,0	8,77
	2280,1	100,00.

Beim Behandeln mit Ammoniakgas giebt diese Substanz Salmiak und Cuminamid; letztere Substanz wurde neuerdings einer-

seits von Dumas, beim Behandeln des Cuminsäureäthers mit Ammoniak, andererseits von Field erhalten, als er cuminsaures Ammoniak der Einwirkung einer gemässigten Wärme aussetzte.

Chlorcumyl erhitzt sich heftig, wenn man es mit Anilin zumenbringt. Es entsteht eine Verbindung, die nach dem Waschen mit einem alkalischen Wasser und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es sich wenig löst, dem Ansehen nach der Benzoësäure gleicht.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,549 Grm. dieser Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,353 Wasser und 1,617 Kohlensäure.

II. 0,503 Grm. derselben Substanz gaben 0,318 Wasser und 1,482 Kohlensäure.

III. 0,610 Grm. derselben Substanz gaben 31 Cubikcentimeter Stickstoff bei 9° Temperatur und 756 Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	80,32	80,34	—	C_{20}	2400,0	80,28
Wasserstoff	7,14	7,01	—	H_{17}	212,5	7,11
Stickstoff	—	—	6,08	N	177,0	5,92
Sauerstoff	—	—	—	O_2	200,0	6,69
					2989,5	100,00.

Diese Substanz ist dem Benzanilid entsprechend; ich werde dieselbe in der Folge mit dem Namen Cumanilid bezeichnen.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf Benzilsäure.

Das Phosphorchlorid wirkt in der Wärme heftig auf die Benzilsäure ein; es entwickelt sich bei allen diesen Reactionen viel chlorwasserstoffsaures Gas und man erhält eine farblose Flüssigkeit, die aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine gegen 110° siedet und nichts als Phosphoroxychlorür ist, die andere destillirt erst bei 250° über. Wenn dieses letztere Product durch Waschen mit kaltem Wasser, Digeriren über Chlorcalcium und darauf folgende Destillation gereinigt worden ist, so erscheint es als eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruche, die schwerer als Wasser ist und bei 270° siedet. Bei Zutritt der Luft verändert sie sich schnell und erzeugt Chlorwasserstoffsäure und Benzilsäure. Concentrirte Aetzkalilösung greift sie in der Wärme an und giebt Chlorkalium und benzilsau-

res Kali. Ammoniak und Anilin geben, mit dieser Substanz zusammengebracht, krystallisirbare Producte, die ich nicht weiter prüfte, deren Zusammensetzung sich aber voraussehen liess.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

I. 0,426 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,168 Wasser und 1,068 Kohlensäure.

II. 0,488 derselben Substanz gaben 0,201 Wasser und 1,224 Kohlensäure.

III. 0,458 derselben Substanz gaben 0,262 Chlorsilber, entsprechend 0,0642 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	68,36	68,41	—
Wasserstoff	4,38	4,58	—
Chlor	—	—	14,00
Sauerstoff	—	—	—

Daraus folgt die Formel:

$$C_{28}\ H_{11}\ Cl\ O_4,$$

denn:

C_{28}	2100,0	68,18
H_{11}	137,5	4,46
Cl	442,6	14,35
O_4	400,0	13,01
	3080,1	100,00.

Diese Verbindung ist demnach dem Benzoylchlorür entsprechend; ich bezeichne sie mit dem Namen *Chlorbenzil.*

Das Phosphorchlorid greift das Benzoïn lebhaft an, es erzeugt sich Phosphoroxychlorür und Producte, die ich nicht weiter reinigen konnte; die dabei erhaltenen Resultate sind complexer Natur.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf Anissäure.

Anissäure wird durch Phosphorchlorid heftig angegriffen, es entwickelt sich reichlich chlorwasserstoffsaures Gas und man erhält eine Flüssigkeit, die aus Phosphoroxychlorür und einem Körper mit sehr hohem Siedepuncte besteht. Um letzteren rein zu erhalten, fängt man das zwischen 250—270° Destillirende besonders auf und behandelt die so erhaltene Flüssigkeit auf dieselbe Weise, wie bei Chlorbenzoyl, Chlorcumyl u. s. w. angegeben worden ist.

Im Zustande der Reinheit ist dieser Körper flüssig, farblos, von sehr starkem Geruche, sein specifisches Gewicht = 1,261 bei 15°; er siedet bei 262°. Bei Zutritt feuchter Luft verändert er sich schnell und erzeugt Chlorwasserstoffsäure und Anissäure. Alkohol erhitzt sich stark mit diesem Körper und giebt Anissäureäther. Holzgeist verhält sich auf ähnliche Weise.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,599 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,230 Wasser und 1,233 Kohlensäure.

II. 0,523 Grm. derselben Substanz gaben 0,202 Wasser und 1,076 Kohlensäure.

III. 0,525 derselben Substanz gaben 0,453 Chlorsilber, 0,100 Chlor entsprechend.

IV. 0,482 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,189 Wasser und 0,985 Kohlensäure.

V. 0,595 derselben Substanz gaben 0,512 Chlorsilber, entsprechend 0,125 Chlor.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	56,13	56,09	—	55,94	—
Wasserstoff	4,26	4,28	—	4,35	—
Chlor	—	—	20,95	—	21,01
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Daraus folgt die Formel:

$$C_{16} H_7 Cl O_4,$$

denn:

C_{16}	1200,0	56,33
H_7	87,5	4,10
Cl	442,6	20,78
O_4	400,0	18,79
	2130,1	100,00.

Diese Verbindung verhält sich zur Anissäure, in Bezug auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung, wie das Chlorbenzoyl zur Benzoësäure; ich bezeichne diesen Körper mit dem Namen *Chloranisyl.*

Beim Behandeln mit Ammoniakgas erhitzt sich das Chloranisyl heftig und verwandelt sich in eine feste, in Alkohol lösliche Substanz, die sich beim freiwilligen Verdunsten aus der Lösung in Gestalt schöner Prismen absetzt.

Bei der Analyse gab mir die Verbindung folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,271 Wasser und 1,163 Kohlensäure.

II. 0,509 Grm. derselben Substanz gaben 41 Cubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 7325 Decimillimeter Barometerstand; das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.		Theorie.	
Kohlenstoff	63,43	—	C_{16}	1200,0	63,51
Wasserstoff	6,01	—	H_9	112,5	5,95
Stickstoff	—	9,48	N	177,0	9,36
Sauerstoff	—	—	O_4	400,0	21,18
				1889,5	100,00.

Dieser Körper ist demnach dem Benzamid analog, ich bezeichne denselben mit dem Namen *Anisamid*. Diese Verbindung kann ausserdem durch Behandeln des Anissäureäthers mit Ammoniak erhalten werden.

Anisylchlorür erhitzt sich heftig mit Anilin; man erhält eine feste Masse, die, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, feine Nadeln darstellt. Bei gelinder Wärme sublimirt sie in Gestalt weisser, sehr glänzender Nadeln.

Bei der Analyse gab mir diese Verbindung folgende Resultate:

I. 0,603 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,317 Wasser und 1,640 Kohlensäure.

II. 0,525 Grm. derselben Substanz gaben 0,278 Wasser und 1,419 Kohlensäure.

III. 0,599 derselben Substanz gaben 33 Cubikcentimeter Stickstoff bei 15° Temperatur und 758 Millimeter Barometerstand.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.		Theorie.	
Kohlenstoff	74,16	73,71	—	C_{28}	2100,0	73,96
Wasserstoff	5,83	5,87	—	H_{18}	162,5	5,72
Stickstoff	—	—	6,44	N	177,0	6,23
Sauerstoff	—	—	—	O_4	400,0	14,06
					2839,5	100,00.

Dieser Körper entspricht demnach dem Benzanilid; ich werde ihn in der Folge Anisanilid nennen.

Phosphorchlorid greift den Anisylwasserstoff heftig an, es entwickelt sich viel Gas und das Gemenge verdickt sich, man kann nur eine sehr geringe Menge der flüchtigen Producte auf-

fangen und der Rückstand in der Retorte gesteht bald zu einer festen, schwarzen, pechähnlichen Masse; die condensirte Flüssigkeit enthält Phosphoroxychlorür und ein neutrales Oel von stark terpentinartigem Geruche. Leider konnte ich mir davon keine zur Analyse hinreichende Menge verschaffen.

Die Nitroanissäure wird in der Wärme heftig vom Phosphorchlorid angegriffen; es bildet sich Phosphoroxychlorür und eine gelb-braune Flüssigkeit, die bei sehr hoher Temperatur siedet, sich an der Luft in Chlorwasserstoffsäure und Nitroanissäure zersetzt und, mit Alkohol zusammengebracht, Nitroanissäureäther erzeugt. Nach diesen Erscheinungen ist es wahrscheinlich, dass die unter diesen Umständen entstehende Verbindung der analog ist, welche sich durch gegenseitige Einwirkung der Nitrobenzoësäure und des Phosphorchlorids erzeugt.

Prüft man die in vorstehender Abhandlung verzeichneten Resultate, so ergiebt sich, dass die um den Benzoyltypus gruppirten Verbindungen bei ihrer Berührung mit Phosphorchlorid unter sich vergleichbare und klare Resultate geben.

Drückt man die Aldehyde mit 2 und 4 Atomen Sauerstoff, welche zu dieser Gruppe gehören, aus } durch: { $C_m H_n O_2$; $C_{m'} H_{n'} O_4$

und die ihnen entsprechenden Säuren durch: { $C_m H_n O_4$; $C_{m'} H_{n'} O_6$,

so findet sich, dass diese verschiedenen Verbindungen durch Einwirkung des Phosphorchlorids stets zwei Molecüle Sauerstoff verlieren, die an die Stelle von 2 Molecülen Chlor treten und dadurch das Phosphorchlorid in Oxychlorür verwandeln; die beiden ausgeschiedenen Chlormolecüle treten entweder an die Stelle des ausgetretenen Sauerstoffs, oder bringen in dem zurückbleibenden Molecüle eine Erscheinung gewöhnlicher Substitution hervor.

Denn:

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} + P Cl_5 = P Cl_3 O_2 + \underbrace{C_{14} H_6 Cl_2}_{\text{Chlorobenzol.}};$$

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + P Cl_5 = P Cl_3 O_2 + \underbrace{C_{14} H_5 Cl O_2}_{\text{Chlorbenzoyl.}} + Cl H.$$

$$\underbrace{C_{16} H_8 O_6}_{\text{Anissäure.}} + P Cl_5 = P Cl_3 O_2 + \underbrace{C_{16} H_7 Cl O_4}_{\text{Chloranisyl.}} + Cl H.$$

Da das Phosphorchlorid in allen diesen Reactionen das Bestreben zeigt, in Phosphoroxychlorür überzugehen, so ergiebt sich daraus die Unwirksamkeit dieser Substanz, wenn man sie mit Kohlenwasserstoffen zusammenbringt. Es entsteht nun die Frage, ob das Phosphorchlorid auf jede sauerstoffhaltige Verbindung einwirkt? Der Versuch lehrt uns, dass dem nicht so ist und dass es unter den letzteren nur zwei giebt, die Sauerstoff unter einer gewissen Form enthalten, welche angegriffen werden. Nehmen wir z. B. die Benzoësäure, $C_{14}\ H_6\ O_4$, so finden wir, dass das Phosphorchlorid dieselbe nur bei Anwendung mässiger Wärme angreift und dass, wenn die Substanzen in geeigneten Verhältnissen angewendet wurden, die Umwandlung in Phosphoroxychlorür und Chlorbenzoyl eine vollständige ist.

Nehmen wir an, die Benzoësäure hätte die Formel:

$$C_{14}\ H_5\ O_3,\ H\ O;$$

durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhalten wir ein neues Product, die Nitrobenzoësäure, welcher wir die Formel

$$C_{14}\ H_4\ O_3,\ H\ O$$
$$(N\ O_4)$$

geben könnten; diese unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass in derselben ein Molecül Wasserstoff durch ein Molecül untersalpetersauren Dampf ersetzt ist. Es geht daraus hervor, dass die Einwirkung des Phosphorchlorids auf diese Verbindung der analog ist, die sie auf die Benzoësäure ausübt. Nehmen wir anstatt der Benzoësäure den Aether derselben, der die Formel hat:

$$C_{14}\ H_5\ O_3,\ C_4\ H_5\ O,$$

so ist in diesem Falle das Molecül Wasser durch ein Molecül Aether ersetzt, die Reaction muss also in diesem Falle eine andere sein; der Versuch bestätigt es, denn wir können ein Gemenge dieser Körper destilliren, ohne dass eine gegenseitige Einwirkung stattfindet.

Da Phosphorchlorid leicht durch Wasserdampf angegriffen wird, so ist es begreiflich, dass sauerstoffhaltige Körper, die Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser enthalten, vorzugsweise, wenn auch nicht allein, angegriffen werden müssen. So sind das Phosphorchlorid und die wasserfreie Schwefelsäure ohne alle Einwirkung auf einander; dasselbe gilt nicht mehr,

wenn man anstatt der wasserfreien Säure die Säure $S\,O_3$, $H\,O$ als Maximum der Concentration anwendet.

Reiner und wasserfreier Aether wird vom Phosphorchlorid, selbst bei Anwendung von Wärme, nicht angegriffen; der Alkohol hingegen wird stark angegriffen, es bildet sich Phosphoroxychlorür und Chloräthyl:

$$C_4\,H_6\,O_2 + P\,Cl_5 = P\,Cl_3\,O_2 + C_4\,H_5\,Cl + Cl\,H.$$

Demnach sollte man schreiben:

$$\text{Alkohol } C_4\,H_6\,O_2 = C_4\,H_4,\ 2\,H\,O,$$
$$\text{Aether } C_4\,H_5\,O = C_4\,H_4,\ H\,O.$$

Dass das Phosphorchlorid auf den Aether nicht einwirkt, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass das in demselben enthaltene Aequivalent Sauerstoff augenscheinlich nicht in derselben Form wie das in dem Alkohol enthaltene zweite Aequivalent Sauerstoff befindlich ist, was übrigens schon längst aus zahlreichen Versuchen anderer Chemiker hervorgegangen ist. So wirkt das Chlor auf den Aether nach den Versuchen Regnault's und Malaguti's substituirend ein, während durch Einwirkung auf Alkohol weit verwickeltere Resultate entstehen, da das Wasser des Alkohols zur Erzeugung von Oxydationserscheinungen mitwirkt.

Das Phosphorchlorid ist jedenfalls ein schätzbares Agens, das, durch Berührung mit einer grossen Anzahl organischer Substanzen, zu gleicher Zeit Erscheinungen von Desoxydation und Substitution darbietet; es lassen sich vermittelst dieses Körpers Producte bilden, die sich ausserdem nur bisweilen auf anderem Wege darstellen liessen, wie z. B. das Chlorcinnamil, Chlorbenzil u. s. w.

Diese verschiedenen Verbindungen geben durch Behandeln mit Cyanüren und Sulfureten ihr Chlor ab, nehmen dafür Cyan oder Schwefel auf und erzeugen also entsprechende Verbindungen.

Als ich Anilin auf alle diese Homologe des Chlorbenzoyls einwirken liess, stellte ich neue Anilide dar, die dem Benzanilid hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Gesammteigenschaften entsprechen.

In einer nächsten Abhandlung werde ich die Resultate der Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Aldehyde und die Säuren der Essigsäurereihe veröffentlichen.

XX.

Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen.

Von

Dr. *Thomas Anderson.*

(Philosoph. Magazine XXXIII, p. 174.)

Im Jahre 1846 veröffentlichte ich eine Abhandlung über eine neue organische Base*), der ich den Namen *Picolin* gab, welche in dem Kohlentheer in Gemeinschaft mit dem Pyrrhol, Kyanol und Leukol Runge's vorkommt. In dieser Abhandlung zeigte ich, dass die Eigenschaften des Picolins in vieler Beziehung der Base glichen, die Unverdorben aus Dippel's thierischem Oele darstellte und unter dem Namen *Odorin* beschrieb; ich erwähnte besonders ihre Löslichkeit in Wasser und die Eigenschaft, mit Goldchlorid krystallisirbare Salze bilden zu können, als Charaktere, wodurch sich beide Substanzen einander nähern. Ich beschrieb ferner einige mit Unverdorben's aus Dippel's thierischem Oele dargestelltem Odorin angestellte Versuche, um mich zu überzeugen, ob beide Stoffe identisch seien oder nicht, ich arbeitete aber mit zu kleinen Mengen, um diese Frage definitiv zu lösen.

Diese Beobachtungen, verbunden mit denen anderer Chemiker und namentlich Reichenbach's über die Existenz der von Unverdorben beschriebenen Basen, veranlassten mich, von Neuem denselben Gegenstand, die trockne Destillation thierischer Substanzen, vorzunehmen, der bis jetzt noch durchaus nicht genügend untersucht worden ist. Wirklich ist Unverdorben der Einzige, der Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellte, seine Versuche sind in dem 8. und 11. Band von Poggendorff's Annalen enthalten und bilden unsere sämmtliche Kenntniss über diesen Gegenstand; seine vielleicht richtigen Beobachtungen sind roh und unvollkommen, wenn wir sie mit dem vergleichen, was der gegenwärtige Standpunct der Wissenschaft

*) Dies. Journ. Bd. XL, S. 124.

verlangt. Zu der damaligen Zeit waren die Untersuchungsmethoden in der organischen Chemie noch unvollkommen und das Verfahren bei der organischen Analyse noch nicht vereinfacht; daher kam es, dass Unverdorben zuweilen Substanzen verwechselte, da er zu viel auf Reactionen hielt und die Reactionen zweier Körper sich oft so glichen, dass es unmöglich, oder mindestens sehr schwierig war, sie auf diesem Wege zu unterscheiden. Diese Irrthümer lagen aber in der Methode und nicht an dem Beobachter, ich fand Unverdorben's Versuche in der Hauptsache genau; nichts desto weniger wurde ihre Genauigkeit von Reichenbach in Frage gezogen, der durch zahlreiche Untersuchungen in Bezug auf die Producte der trocknen Destillation vegetabilischer Substanzen seiner Ansicht Gewicht zu geben suchte und dadurch die Hauptursache zum Zweifel an diesem Gegenstand wurde.

Die Untersuchung über diese Producte hat mich unaufhörlich seit der Veröffentlichung der genannten Abhandlung beschäftigt und doch habe ich bis jetzt bei weitem den kleinsten Theil umfasst. Da ich den Gegenstand in viele Unterabtheilungen theile und die Betrachtungen über eine so grosse Anzahl von Substanzen, meistens der Classe der organischen Verbindungen angehörend, zusammenfassen will, so wird wohl noch einige Zeit vergehen, ehe die Arbeit nach allen Richtungen hin vollendet sein wird. Es ist meine Absicht, den Gegenstand naturgemäss in verschiedene Sectionen zu theilen und die Betrachtungen über dieselben in aufeinanderfolgenden Abhandlungen bekannt zu machen; in der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich, die allgemeinen Eigenschaften der rohen, zu meinen Untersuchungen angewendeten Producte zu betrachten und die der darin enthaltenen organischen Basen.

Die Producte der trocknen Destillation animalischer Substanzen werden schon seit langer Zeit in der Heilkunde angewendet und lassen sich aus allen Theilen des Körpers, so wie aus jeder Ordnung des Thierreichs darstellen. Man stellte so das *Oleum cornu cervi* dar, das, da Hirschhorn vollkommen frei von allen Fettsubstanzen ist, als reines Zersetzungsproduct gallertgebender Gewebe anzusehen ist. Die flüchtigeren Theile dieses Oeles, durch Destillationen mit Wasser getrennt und durch wiederholte Destillationen gereinigt, bilden das *Oleum animale Dip-*

pelis der älteren Pharmacopöen. Diese Substanzen würden wahrscheinlicherweise das passendste rohe Material zu meinen Untersuchungen abgegeben haben; da ihre Anwendung aber längst aufgehört hat und sie nur durch eine mühsame und unangenehme Selbstbereitung hätten dargestellt werden können, so wendete ich das käufliche Knochenöl an, das in grosser Menge durch Destillation von Knochen in eisernen Cylindern erhalten wird und in jeder Quantität aus den Knochenschwarzfabriken bezogen werden kann. Dieses Oel scheint sich auf keinerlei Weise von dem wahren *Oleum cornu cervi* zu unterscheiden und ist auch nur das Destillationsproduct der gallertgebenden Gewebe allein; vor der Destillation pflegt man die Knochen mit einer grossen Menge Wasser zu kochen, wodurch alle Fettsubstanzen und auch eine gewisse Menge Gallerte abgeschieden werden. Die Knochen werden darauf getrocknet, in Cylinder gebracht und bei einer Hitze destillirt, die allmählig bis zum Rothglühen verstärkt wird. Das ölige Product dieser Destillation wird von dem wässrigen Theile getrennt und bildet, nach dem Rectificiren, das käufliche Knochenöl, es wird jedoch zuweilen auch das erste Product ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht.

Knochenöl, so wie es aus den Fabriken kommt, ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, mit gewissermaassen grünlichem Glanze und in grossen Massen undurchsichtig; wird es in dünner Schicht auf eine Glasplatte gebracht, so lässt es das Licht mit brauner Farbe durchfallen. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,970. Sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm und mit dem des Ammoniaks vermischt, das stets darin, jedoch zuweilen in so geringer Menge enthalten ist, dass sein Geruch durch den des Oeles verdeckt und erst bei der Destillation deutlich wird. Ein Stück Fichtenholz mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und über die Mündung eines Gefässes gehalten, das von diesem Oele enthält, nimmt schnell die für Runge's Pyrrhol eigenthümliche dunkelpurpurrothe Färbung an. Säuren nehmen beim Schütteln mit dem Oele eine braune Farbe an und entziehen demselben durch längeres Stehen die darin enthaltenen Basen. Ist aber die Menge der Säure beträchtlich und dieselbe etwas concentrirt, so wird auch ein nicht basisches Oel aufgelöst, das durch längeres Stehenlassen oder schneller noch durch Erwärmen zersetzt wird; aus der Flüssigkeit setzen sich orange-

gelbe Flocken einer harzigen Substanz ab, die an der Luft eine dunkle Farbe annehmen; diese Veränderung wird sowohl durch die stärkeren vegetabilischen Säuren, als auch durch die Mineralsäuren hervorgebracht. Alkalien ziehen saures Oel und eine beträchtliche Menge von Cyanwasserstoffsäure aus, welche durch Zusatz von einer Säure zu der alkalischen Lösung und Destillation in dem Product durch den Geruch wie durch ihre Reaction mit Eisensalzen nachgewiesen werden kann.

Vor der Abscheidung der Basen wurde das rohe Oel in Portionen von je funfzehn Pfund aus einer eisernen Retorte destillirt; es ist hierbei zu bemerken, dass die Flüssigkeit stösst und überwallt; deshalb darf die Retorte nur zur Hälfte angefüllt sein und die zur Destillation erforderliche Hitze nur allmählig erreicht werden. Es geht zuerst eine wässrige Flüssigkeit über, die Ammoniak und eine geringe Menge der flüchtigern Basen in Auflösung enthält. Diese Flüssigkeit ist von einem durchsichtigen und sehr flüchtigen Oele von blassgelber Farbe begleitet, das nach einiger Zeit ohne Wasser übergeht und doch an Farbe nicht dunkler wird. Die Destillation geht gleichmässig und allmählig vor sich, bis ungefähr zwei Fünftheile des Oeles übergegangen sind und der Punct erreicht ist, bei welchem die Temperatur, um die Destillation ungestört fortgehen zu lassen, beträchtlich erhöht werden muss und die übergehenden Producte dicker und von mehr öliger Beschaffenheit sind. Bei diesem Zeitpuncte wird die Vorlage gewechselt, um diese letzten Producte besonders aufzufangen; darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis der Boden der Retorte roth glüht. Die letzten Antheile dieser Producte werden natürlich während der Destillation bedeutend verändert; in der Retorte bleibt eine voluminöse poröse Kohle zurück. Das übergegangene Oel riecht stark nach Ammoniak, in dem Hals der Retorte setzen sich Krystalle von kohlensaurem Ammoniak ab und die Vorlage enthält eine gewisse Quantität von Wasser. Dieses Oel wird nach und nach dunkler und von klebriger Consistenz. Indem ich das Oel in verschiedenen Vorlagen auffing, hatte ich Gelegenheit, zahlreiche merkwürdige optische Erscheinungen zu verschiedenen Zeiten der Destillation zu bemerken. Diese Oele zeigen häufig deutlich Erscheinungen von epipolischer Dispersion und das zuletzt aufgefangene Oel eine merkwürdige Art von Dichroïsmus; seine Farbe

ist bei durchgehendem Lichte dunkelrothbraun und bei reflectirtem Lichte grün und scheinbar undurchsichtig. Aber alle diese Erscheinungen sind vorübergehend und nur bei frisch destillirtem Oele zu bemerken; nach einigen Tagen wird dasselbe dunkler gefärbt, so dass dann diese Erscheinungen nicht länger wahrgenommen werden können.

Die mehr und die minder flüchtigen Oele enthalten verschiedene Basen und werden behufs der Ausziehung besonders behandelt. In keinem derselben jedoch ist die Menge derselben bedeutend zu nennen. Ich erhielt von dem flüchtigeren Theile von dreihundert Pfunden Knochenöl weniger als zwei Pfund gemengte Basen; im Laufe verschiedener angestellter Untersuchungen erhielt ich aber so kleine Mengen, dass die ganze Ausbeute vielleicht nicht mehr als drei Viertel p. C. der Gesammtmenge des Oeles beträgt. Der minder flüchtige Antheil giebt eine grössere Ausbeute, die Menge derselben kann wohl auf zwei bis drei Procente des rohen Oeles geschätzt werden. Diese oberflächliche Schätzung mag eine Idee von der geringen Menge dieser Producte geben.

Darstellung der Basen.

Zur Darstellung der Basen wurde derselbe Process angestellt mit einem jeden der beiden Antheile, in welche das Oel bei der Destillation getrennt worden war. Da die Basen in dem flüchtigeren Antheile enthalten waren, so werde ich vorzugsweise den Vorgang beschreiben, den ich zur Abscheidung derselben mit dieser Quantität vornahm. Das Oel wurde in einem Fasse mit Schwefelsäure gemischt, die mit ungefähr dem Zehnfachen ihres Gewichtes an Wasser verdünnt war, und beide eine oder zwei Wochen lang in Berührung gelassen, während welcher Zeit die Flüssigkeiten häufig umgerührt wurden. Es wird darauf mehr Wasser zugesetzt und das Ganze abgegossen; der Process wird mit frischen Mengen von Schwefelsäure so lange wiederholt, als noch Mengen von Basen ausgezogen werden. Diese Lösung ist von röthlicher und zuweilen auch von dunkelbrauner Farbe, sie enthält die Basen gemengt mit einer Quantität eines nicht basischen Oeles und mit Pyrrhol. Die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure gemischt, in einen gläsernen Destillirapparat gebracht und erwärmt. Wenn die Flüssigkeit sich dem Siede-

puncte nähert, beginnt eine gewisse Menge der oben erwähnten rothen harzigen Substanz sich abzuscheiden, die so heftiges Stossen veranlasst, dass der Apparat Gefahr läuft, zu zerbrechen; es ist deshalb nothwendig, den Process zu unterbrechen und diese Substanz abzufiltriren, worauf die Destillation ohne Schwierigkeit vollendet werden kann. Es geht eine geringe Menge Oel über und das mit übergehende Wasser hat genau den Geruch des Wassers aus einem Gasometer und enthält Pyrrhol*), das eine lange Zeit hindurch übergeht, während welcher die Destillation fortgesetzt wird. Bei dieser Destillation ging ich von der Ansicht aus, dass einige dieser Basen durch die Säure abgeschieden und während der Destillation verflüchtigt werden möchten; als ich mich aber überzeugt hatte, dass diess nicht der Fall war, brachte ich die siedende Flüssigkeit in porcellanene oder kupferne Abdampfschalen, fügte Wasser hinzu und setzte die Destillation fort, bis eine Probe der Flüssigkeit, in einer Retorte bis auf einige Tropfen abdestillirt, sich vollkommen frei von Pyrrhol erwies. Diese Vorsichtsmaassregel wurde bald überflüssig, da ein kleiner Versuch mich überzeugte, wenn das Abdampfen lange Zeit genug fortgesetzt worden war.

Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche in den Schalen zurückbleibt, wird durchgeseiht, um sie von den während des Abdampfens ausgeschiedenen harzigen Theilen zu befreien, und dann aus einem mit Vorlage versehenen Glaskolben destillirt, nachdem vorher die Säure sorgfältig mit einer Base übersättigt worden war. Zu diesem Zwecke können Kali, Natron und Kalk ohne Unterschied angewendet werden; letztere Substanz eignet sich besonders hierzu gut, der grossen Menge des ausgeschiedenen schwefelsauren Kalkes wegen ist es aber nothwendig, die Destillation aus einem Chlorcalcium- oder Oelbade vorzunehmen. Wurde das Alkali in hinreichender Menge zugesetzt, so schwimmt ein Öl auf der Oberfläche der Flüssigkeit und es ist ein starker, stechender Geruch zu bemerken, in welchem Ammoniak nicht zu ver-

*) Diese Gerüche sind sich so gleich, dass ich veranlasst wurde, das Wasser aus den Gasometern auf Pyrrhol zu untersuchen; ich fand, dass, wenn dasselbe mit Schwefelsäure gemischt und destillirt wurde, das Destillat die charakteristische Reaction auf Pyrrhol mit Fichtenholz zeigte. Ammoniak bleibt hierbei mit Schwefelsäure verbunden zurück.

kennen ist, zugleich mit einem andern, der mit dem bekannten Geruche faulender Hummern verglichen werden kann. Bei dem ersten Theile der Destillation geht eine durchsichtige und farblose wässrige Flüssigkeit über, welche die Basen in Auflösung enthält; nachdem die Destillation einige Zeit lang fortgesetzt worden ist, erscheint ein Oel in Tröpfchen in der Verdichtungsröhre und löst sich unmittelbar darauf in der schon überdestillirten Flüssigkeit auf. Wenn die Basen aufhören, in gewisser Menge überzudestilliren, so wird die Vorlage gewechselt, und durch fortgesetzte Destillation lässt sich noch eine geringe Menge eines Oeles erhalten, das schwerer als Wasser ist. Gegen das Ende des Processes bleibt auf der concentrirten Flüssigkeit in dem Ballon ein Oel schwimmend zurück, dessen Menge sehr variirend ist und davon abhängt, ob während der Destillation des rohen Knochenöles lange gewartet wurde, ehe man die Vorlagen wechselte. Dieses Oel enthält einige der Basen des weniger flüchtigen Oeles und wird in einem anderen Theile der Untersuchung betrachtet werden.

Zu dem Producte der Destillation bringt man Stückchen von ätzendem Kali; diese werden aufgelöst und die ölartigen Basen aus der Flüssigkeit vollkommen abgeschieden, wie ich diess schon früher bei der Bereitung des Picolins vorschrieb. Die alkalische Lösung wird darauf vermittelst eines Hebers getrennt und Kali zugesetzt, so lange als Wasser abgeschieden wird. Auf diese Weise wird der grösste Theil der Basen erhalten, ein kleiner Theil der flüchtigeren Basen bleibt aber in der alkalischen Lösung zurück und lässt sich auf keine andere Weise abscheiden, als durch Zusatz einer grossen Menge von Kali. Es lässt sich ferner erhalten durch Destillation der Flüssigkeit, Auffangen des ersten Antheils des Productes und Trennen von demselben durch eine verhältnissmässig geringe Kalimenge. Die so erhaltene geringe Quantität wird besonders aufbewahrt.

Das Product dieser Operation erwies sich als äusserst complicirt, es bestand aus einem Gemenge von vier bis fünf verschiedenen Basen und Ammoniak. Um diese Basen geschieden zu erhalten, wurden die verschiedenartigsten Methoden versucht; keine derselben fand sich aber so bewährt als fractionirte Destillation, obgleich auch diese eine lästige Trennungsmethode ist und einen beträchtlichen Verlust an Substanz verursacht, der wohl verdriesslich ist, wenn die erhaltenen Ausbeuten so gering

sind. Wenn die gemengten Basen mit einem Thermometer destillirt werden, so entweicht das Ammoniak schon bei niederer Temperatur, aber bei 71° C. beginnt die Flüssigkeit zu sieden und es geht ein vollkommen durchsichtiges und helles Oel über. Zwischen dieser Temperatur und 100° C. geht eine kleine Menge Oel über, das besonders aufgefangen wird; dasselbe geschieht mit jedem darauf folgenden Antheile Oel, wenn das Thermometer um 10° steigt. Die Flüssigkeit fährt fort, heftig zu sieden, und das Thermometer steigt schnell auf 115,5° C.; zwischen dieser Temperatur und 121° wird eine beträchtliche Menge Oel aufgefangen. Eine andere reichliche Menge wird erhalten zwischen 132° und 137°; nach dieser Temperatur geht die Destillation langsamer vor sich, bis die Temperatur ungefähr bis auf 151° C. gestiegen ist; mit diesem Zeitpuncte erleiden die Charaktere der Producte eine vollständige Umänderung. Alle bei niederer Temperatur erhaltenen Substanzen lösen sich augenblicklich in Wasser, was aber von nun an überdestillirt und auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, löst sich nur durch Schütteln mit einer grossen Wassermenge. Die Destillation geht nun mit etwas grösserer Schnelligkeit vor sich, bis das Thermometer 179° C. zeigt; wenn ein Tropfen des so erhaltenen Productes zu einer Chlorkalklösung gebracht wird, so zeigt sich sogleich die Anilinreaction. Wenn diess beobachtet wird, werden sämmtliche zurückbleibende Producte mit einander aufgefangen; sie bestehen zum grössten Theile aus Anilin.

Die Producte dieser verschiedenen Destillationen werden wiederholt rectificirt und man erhält auf diese Weise Basen, deren Siedepuncte den Puncten entsprechen, auf welchen bei der ersten Destillation das Thermometer am längsten verweilte. Ich prüfte zuerst das flüchtigste Product, das ungefähr bei 132° siedet.

Petinin.

Der flüchtigste Theil der durch fractionirte Destillation erhaltenen Basen wird mit der geringen Menge gemischt, die nur schwierig aus der Kalilösung abgeschieden werden konnte und für sich aufbewahrt wurde. Dieses Gemenge enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak; um dieses abzuscheiden, wird es wiederholt rectificirt, während der Destillation fractionirt und die

Vorlage gut abgekühlt erhalten. Nach diesem Process, der bis zur vollkommenen Reinigung wiederholt werden muss, bildet die Flüssigkeit die Base, die ich mit dem Namen *Petinin* (von πετεινός, flüchtig) bezeichne; ich gab ihr diesen Namen mit Bezug auf ihre Flüchtigkeit, welche grösser als bei jeder andern bekannten Base, das Ammoniak ausgenommen, ist. Die Menge dieser in dem Knochenöle enthaltenen Substanz ist ausserordentlich klein; ich erhielt aus dreihundert Pfunden desselben nicht mehr, als eben hinreichte, um seine Constitution und die Charaktere einiger seiner Verbindungen zu bestimmen. Es ist indess sehr wahrscheinlich, dass ich bei den vorhergehenden Processen einen Verlust erlitt, da ich die Gegenwart einer so flüchtigen Base nicht vermuthete und deshalb keine Vorsichtsmaassregeln zur vollständigen Condensation der Producte mittelst Frostmischungen anwendete; eine beträchtliche Menge ist jedenfalls bei meiner Sorgfalt, alles Ammoniak auszutreiben, verloren gegangen.

Constitution des Petinins.

Das zur Analyse angewendete Petinin war sorgfältig über Kali getrocknet worden, die Flüssigkeit einige Tage lang damit in Berührung gelassen und dann bei sehr mässiger Hitze aus dem Wasserbade destillirt; die Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, da das Petinin eine gewisse Menge Kali auflöst. Es stand mir keine hinreichende Menge desselben zu Gebote, um die Stickstoffbestimmung vornehmen zu können, doch gelang es mir, nachzuweisen, dass Sauerstoff nicht vorhanden war; dieses Resultat liess sich noch durch Analogie mit anderen Basen bestätigen, so wie durch die vollkommene Coïncidenz der erhaltenen Resultate mit der berechneten Formel. Die Analyse wurde mit Kupferoxyd in einer langen Glasröhre vorgenommen, die erhaltenen Resultate waren folgende:

6,663 Gran Petinin gaben:
16,286 „ Kohlensäure und
8,382 „ Wasser,

welche Zahlen vollkommen der Formel:

$$C_8\ H_{10}\ N$$

entsprechen, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	66,66	66,66	C_{90}	600,0
Wasserstoff	13,97	13,88	H_{110}	125,0
Stickstoff	19,37	19,44	N^{10}	175,0
				900,0.

Um mich von der Richtigkeit des Atomgewichtes des Petinins zu überzeugen, stellte ich seine Verbindung mit Platinchlorid dar und machte folgende Bestimmungen des darin enthaltenen Platins:

I. { 6,351 Gran Petinin-Platinchlorid gaben:
   { 2,245 „ Platin, entsprechend 35,34 p. C.

II. { 3,860 Gran Petinin-Platinchlorid gaben:
    { 1,372 „ Platin, entsprechend 35,54 p. C.

III. { 2,844 Gran Petinin-Platinchlorid gaben:
     { 1,010 „ Platin, entsprechend 35,51 p. C.

Die daraus abgeleiteten Atomgewichte stimmen vollkommen mit den berechneten Resultaten überein.

I.	Atomgewicht,	durch	den	Versuch	gefunden,	910,3
II.	„	„	„	„	„	891,1
III.	„	„	„	„	„	894,2
Im Mittel	„	„	„	„	„	898,5
Berechnung	„	„	„	„	„	900,0.

Die Art und Weise der Bildung des Petinins während der Zersetzung der thierischen Gallerte ist unmöglich zu erklären. Hinsichtlich seiner chemischen Beziehungen steht es höchst wahrscheinlich mit der Buttersäurereihe in Beziehung und es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass es auch künstlich erhalten werden kann. Vor einiger Zeit veröffentlichte **Kolbe***) einige Untersuchungen über die galvanische Zersetzung der Baldriansäure, wobei er unter den Producten einen Kohlenwasserstoff mit der Formel $C_8 H_9$ entdeckt hat. Behandeln wir nun diesen Körper auf dieselbe Weise wie das Benzin behufs der Darstellung des Anilins, so steht zu erwarten, dass wir, wenn auch nicht Petinin, doch eine mit diesem isomere Verbindung erhalten, wie durch Vergleichung der Formeln dieser verschiedenen Substanzen hervorgehen wird.

---

*) *Dies. Journal* Bd. XLII, S. 311.

Benzin $C_{12} H_6$,	Kolbe's Kohlenwasserstoff $C_8 H_9$.
Nitrobenzid $C_{12} H_5 (N O_4)$,	durch Einwirkung von Salpetersäure $C_8 H_8 (N O_4)$.
Anilin $C_{12} H_7 N$,	Petinin $C_8 H_{10} N$.

Ich habe keine Gelegenheit gehabt, zu untersuchen, ob in der Wirklichkeit die Theorie bestätigt wird, doch habe ich alle Ursache, anzunehmen, dass dem so sein würde.

Eigenschaften des Petinins.

Petinin ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, so klar als Aether und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Sie hat einen ausserordentlich stechenden, gewissermaassen ammoniakalischen, aber doch von diesem deutlich unterschiedenen Geruch, wenn der stechende Effect verschwunden ist, oder im verdünnten Zustande ist der Geruch unangenehm und in gewisser Beziehung dem fauler Aepfel ähnlich. Sein Geschmack ist brennend und sehr stechend. Es siedet bei einer Temperatur von 79,5°, die mir zu Gebote stehende Quantität war aber zu gering, um eine genaue Bestimmung des Siedepunctes, so wie des specifischen Gewichts vornehmen zu können; in Bezug auf das letztere ist es gewiss, dass es geringer als das des Wassers ist. Petinin ist eine sehr starke Base und stellt augenblicklich die blaue Farbe von geröthetem Lakmuspapier wieder her; ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Stab über dasselbe gehalten, giebt reichliche Dämpfe. Es vereinigt sich mit starken Säuren unter heftiger Wärmeentwickelung, es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und den Oelen in allen Verhältnissen und ist auch in verdünnter Kalilösung, aber nicht in concentrirter, löslich. Petinin giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid Doppelsalze, welche beide in Wasser löslich sind. Mit Goldchlorid giebt es einen blassgelben Niederschlag, welcher sich durch Sieden der Flüssigkeit nicht löst und nicht krystallinisch ist. Petinin fällt Eisenoxyd aus seinen Verbindungen. Es fällt auch Kupfersalze und das gefällte Oxyd löst sich in überschüssig zugesetzter Base mit schön blauer Farbe.

Diese Eigenschaften stimmen mit den von Unverdorben beschriebenen Basen nicht überein, und es ist auch in der That gewiss, dass Petinin nicht in dem Gemenge enthalten sein konnte,

welchem er den Namen Odorin gab, da er ausdrücklich bemerkt, dass dasselbe bei 100° zu sieden beginnt. Es ist leicht einzusehen, warum er kein Petinin erhielt; um die Basen von den Säuren abzuscheiden, vermittelst welcher sie aus dem rohen Oele ausgezogen worden waren, nahm er genau diejenige Menge Kali, die nöthig war, die Basen, aber nicht das Ammoniak frei zu machen; er that diess, um sich der letztern Substanz zu entledigen. Da diess nicht genau geschehen kann, so ist es wahrscheinlich, dass er nicht vollständig die Basen getrennt hat und dass die flüchtigste und zugleich stärkste derselben in Verbindung mit Säure, mit Ammoniak gemengt, zurück blieb.

Verbindungen des Petinins.

Die so geringe Menge des von mir erhaltenen Petinins erlaubte mir nur eine oberflächliche Untersuchung einiger Salze, die durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren, und ihre Beständigkeit sich auszeichnen. Keins derselben verändert sich an der Luft und nimmt selbst bei längerem Aussetzen keine Färbung an. Sie sind alle in Wasser löslich und die mit flüchtigen Säuren sublimiren ohne Zersetzung und setzen sich auf kalten Flächen in Krystallen an.

Schwefelsaures Petinin wird dargestellt, indem man Petinin zu verdünnter Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Flüssigkeit bringt. Beim Abdampfen scheidet sich Petinin ab und die bis zur Sirupsconsistenz concentrirte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse von saurem Sulfat. Diese Krystalle reagiren stark sauer, sind in Wasser leicht löslich und an feuchter Luft leicht zerfliesslich.

Salpetersaures Petinin. Die Auflösung des Petinins in Salpetersäure bei mässiger Hitze im Sandbade zur Trockene verdampft, giebt ein Sublimat dieses Salzes in feinen wolligen Krystallen.

Chlorwasserstoffsaures Petinin. Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit Petinin unter starker Wärmeentwickelung und der Bildung eines in Wasser sehr leicht löslichen Salzes, das in feinen nadelförmigen Krystallen sublimirt.

Petinin-Platinchlorid. Wenn Platinchlorid zu einer verdünnten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Petinin gebracht wird, so bleibt das entstandene Doppelsalz in Lösung; sind aber beide

Substanzen concentrirt, so fällt ein blassgelber Niederschlag nieder, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Bei hinreichender Concentration erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Menge schön goldgelber Blättchen, die dem krystallisirten Jodblei gleichen. Es ist in kaltem Wasser und sehr leicht in heissem Wasser löslich und wird durch Sieden der Lösung nicht zersetzt. Es ist auch in Alkohol löslich.

9,552 Gran Petinin-Platinchlorid gaben:
5,930 „ Kohlensäure und
3,593 „ Wasser.

Bei den Platinbestimmungen, deren Einzelheiten oben angeführt wurden, gab das Mittel 35,46 p. C. Platin.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$C_8\ H_{10}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2.$$

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	16,93	17,26	C_8	600,0
Wasserstoff	4,17	3,96	H_{11}	137,5
Stickstoff	—	5,04	N	175,0
Chlor	—	38,29	Cl_3	1330,4
Platin	35,46	35,45	Pt	1232,0
		100,00		3474,9.

Petinin- Quecksilberchlorid. Eine wässrige Lösung von Petinin zu einer Lösung von Quecksilberchlorid gebracht, giebt einen weissen Niederschlag, der sich in beträchtlicher Menge in heissem Wasser löst und aus der Lösung in Gestalt von Krystallen abgeschieden wird. In Alkohol ist es noch löslicher, aus der siedenden Lösung setzen sich beim Erkalten schöne silberähnliche Blättchen ab. Beim Sieden der wässrigen Verbindung wird die Flüssigkeit leicht zersetzt, Petinin wird ausgetrieben und es scheidet sich ein weisses Pulver ab. Es löst sich leicht in der Kälte in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wahrscheinlich aber unter Bildung eines andern Doppelsalzes.

Zersetzungsproducte des Petinins.

Der Mangel an Substanz, der eine vollständige Untersuchung der Salze verhinderte, hat auch diesen Theil der Untersuchung gehindert, was um so mehr zu bedauern ist, als die allgemeinen Eigenschaften und das niedere Atomgewicht des Petinins bestimmte Producte versprechen, durch welche man in den Stand

gesetzt worden wäre, seine Stellung in dem Systeme der Chem festzustellen.

Wird Petinin mit concentrirter Salpetersäure behandelt, löst es sich ohne besondere Erscheinungen auf; beim Sieden eine schwache Entwickelung von salpetrigen Dämpfen zu bemer ken, das Petinin ist aber dabei nur schwach angegriffen worde wird die Lösung, die man lange Zeit hindurch sieden liess, n Kali übersättigt, so entwickelt sich der Geruch der anscheine unveränderten Base. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Ka wirkt sogleich in der Kälte ein und entwickelt einen sehr reizend Geruch, es scheint sich eine Verbindung zu erzeugen, die Lösu bleibt farblos. Bromwasser in eine wässrige Lösung von Pe nin getröpfelt, bewirkt die Fällung eines gelben Oeles, das schw rer als Wasser und in Säuren unlöslich ist; die Lösung enth bromwasserstoffsaures Petinin. Nach Analogie mit anderen flüc tigen Basen kann man dasselbe als *Tribromopetinin* C_8 H Br_3 N betrachten. Da mein Material verbraucht war, so kom ich die Untersuchungen nicht weiter fortsetzen.

Picolin.

Nachdem ich die Eigenschaften des Petinins bestimmt hat wendete ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf den Theil d Gemenges der Basen, der zwischen 132—137° siedete u welchen ich für Picolin zu halten allen Grund hatte. Na mehreren Rectificationen, bei welchen je die erste und die let Portion abgesondert wurden, erhielt ich ein farbloses, durchsi tiges Oel, das alle Eigenschaften dieser Substanz zeigte. löst sich leicht in Wasser, giebt mit Goldchlorid eine gelbe V bindung, die sich in Nadeln aus der heissen Lösung absetzt, u mit Platinchlorid ein in orangegelben Nadeln krystallisirtes Sa das in allen seinen Eigenschaften dem des Picolins analog w Diese Identität wurde durch die Analyse bestätigt, welche r folgende Resultate gab:

5,648 Gran Picolin aus Knochenöl gaben:
15,990 „ Kohlensäure und
3,998 „ Wasser.

Kohlenstoff	77,21	77,41	C_{12}	900,0
Wasserstoff	7,86	7,53	H_7	87,5
Stickstoff	14,93	15,06	N	175,0
	100,00	100,00		1162,5.

Zu grösserer Sicherheit wurde eine Bestimmung des Platins in dem Doppelsalze vorgenommen:

12,784 Gran Picolin-Platinchlorid gaben:

4,204 „ Platin.

Es entspricht diess 32,88 p. C., die Berechnung giebt 32,94 p. C.

Die Vermuthung, dass Picolin in dem Odorin Unverdorben's vorkomme, hat sich demnach vollkommen bestätigt; zu gleicher Zeit haben meine Versuche gezeigt, dass Odorin ein Gemenge ist, bestehend aus Picolin mit wenigstens einer anderen Base, deren Eigenschaften ich in dem zweiten Theile dieser Untersuchungen beschreiben will. Die Menge des in dem Knochenöl enthaltenen Picolins ist beträchtlich und es kann aus dieser Substanz leichter als aus dem Steinkohlentheeröl erhalten werden; ich erhielt in der That aus dreihundert Pfunden Knochenöl eine grössere Quantität Picolin, als ich zu meinen Untersuchungen über dasselbe angewendet habe und welches ich aus ungefähr hundert Gallonen Steinkohlentheeröl dargestellt hatte; vermittelst desselben bin ich in den Stand gesetzt, seine Zersetzungsproducte weiter zu verfolgen, als es bei Bekanntmachung meiner ersten Mittheilung der Fall gewesen war.

Die Gegenwart des Anilins in dem Knochenöl habe ich schon oben angegeben und seine, wenn gleich geringe Quantität ist doch nicht so unbedeutend, wenn sie mit der der anderen Basen verglichen wird. Ich hielt es für unnöthig, fernere Untersuchungen für die Identität beider nach den charakteristischen Reactionen mit unterchlorigsaurem Kalk und Salpetersäure anzustellen.

Die Untersuchung der anderen Basen ist noch nicht zur Veröffentlichung reif.

XXI.

Ueber die Amidsäuren und den Leimzucker.

Von

August Laurent.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXIII, 110.)

Der Leimzucker.

Der Leimzucker und die Leimzucker-Salpetersäure wurden von Boussingault und Mulder analysirt.

Boussingault drückte ihre Zusammensetzung durch folgende Formeln aus:

Leimzucker oder Glycocoll $C_{16}\ H_{36}\ N_8\ O_{14}$,

Salze $C_{16}\ H_{30}\ N_8\ O_{11} + 4\ M_2\ O$,

Leimzucker-Salpetersäure $C_{16}\ H_{48}\ N_{16}\ O_{37} + 3\ H_2\ O$.

Nach Mulder enthalten diese Körper:

$$C_8\ H_{18}\ N_4\ O_7,$$
$$C_8\ H_{14}\ N_4\ O_5 + 2\ M_2\ O,$$
$$C_8\ H_{22}\ N_8\ O_{19},$$
$$C = 75,\ H = 6{,}25,\ \text{Oxyde} = M_2\ O.$$

Da der Wasserstoff, der Stickstoff und der Sauerstoff nicht in geeigneter Beziehung zu einander stehen, so glaubte Gerhardt, die Formel des Glycocolls durch:

$$C_4\ H_{10}\ N_2\ O_4$$

ersetzen zu müssen, die weit einfacher ist.

Die Formel Gerhardt's verlangt 32,0 Kohlenstoff, während die Mulder's und Boussingault's 34,1 erfordert. Diese Differenz schien mir so stark, dass ich lange Zeit zögerte, ehe ich diese Analysen wieder vornahm, da vorzüglich der Versuch das Gegentheil von dem darbot, was sich gewöhnlich zeigt, d. h. es war zu viel Kohlenstoff gefunden worden.

Eine erste Analyse gab mir folgende Resultate:

0,350 Grm. Substanz gaben 0,415 Kohlensäure und 0,210 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen 32,3 p. C. Kohlenstoff und 6,65 p. C. Wasserstoff.

Da diese Analyse immer noch zu viel Kohlenstoff gab, so brachte ich in das Verbrennungsrohr eine ziemliche Menge metallisches Kupfer; ich erhielt nun aus:

I. 0,350 Grm. Substanz, 0,412 Kohlensäure und 0,210 Wasser.
II. 0,350 Grm. Substanz, 0,411 Kohlensäure und 0,210 Wasser.
III. 0,300 Grm. Substanz, 47,5 Stickstoff bei 760 Millimeter Barometerstand und 0° Temperatur.

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_4	300,0	32,00	32,10	32,00
H_{10}	62,5	6,66	6,65	6,65
N_2	175,0	18,66	18,95	
O_4	400,0	42,68	42,30	
	937,5	100,00	100,00.	

Diese Formel ist genau die des salpetrigsauren Aethyloxydes; sie kann geschrieben werden:

$$C_4\ H_6\ (H_4\ N_2) + O_4$$

und abgeleitet von

$$C_4\ H_8 + O_4,$$

d. h. mit andern Worten, Glycocoll kann als eine Amid-Essigsäure oder als die Amidsäure einer andern Säure $C_4\ H_8 + O_6$ betrachtet werden.

Die von mir aufgestellte Formel wird durch die Entdeckung von Dessaigne, bezüglich der Umwandlung der Hippursäure in Benzoësäure und Leimzucker, bestätigt; es ist in der That:

$$\underbrace{C_{18}\ H_{18}\ N_2\ O_6}_{\text{Hippursäure.}} + H_4\ O_2 = \underbrace{C_{14}\ H_{12}\ O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + C_4\ H_{10}\ N_2\ O_4$$

Mulder und später Horsford kamen bei Wiederholung zu demselben Resultat wie ich. Horsford schreibt sich aber allein das Verdienst seiner Berichtigungen zu und erwähnt weder die von Gerhardt aufgestellte Formel, noch meine Analysen.

Ich bemerkte so eben, dass der Leimzucker als eine Amidsäure betrachtet werden könne; als Horsford denselben einer oxydirenden Einwirkung unterwarf, erhielt er mit Chlorbaryum ein Salz von folgender Zusammensetzung:

$$C_6\ H_6\ O_6 + Ba_2\ O.$$

Gerhardt machte die Bemerkung, dass ein Theil des Kohlenstoffs hätte beim Baryt bleiben müssen und dass die Zusammensetzung des vorstehenden Salzes durch:

$$C_4\ H_6\ Ba_2 + O_6$$

auszudrücken wäre, da die Säure $C_4\ H_8 + O_6$ sei.

Nennen wir diese letztere Säure *Glycolsäure* (homolog der Kohlensäure), so würde der Leimzucker *Glycolamsäure* sein.

Die Formel:

$$C_4\ H_6\ Ba_2\ O_6$$

erfordert:

		Berechnet.		Berechnet.	Gefunden.
C_4	300,0	17,0	C_3	12,7	13,0
H_6	37,5	2,1	H_6	2,1	1,9
O_5	500,0	27,6	O_4	—	—
$Ba_2\ O$	950,0	53,3	$C\ O_3\ Ba_2$	—	51,7
	1787,5	100,0.			

Man sieht, dass, wenn man $C\ O_2$ bei dem Baryt lässt, die Berechnung ziemlich dieselben Zahlen wie die Analyse darbietet.

Asparamid-Kali.

Die Erfahrung scheint es zu lehren, dass, wenn eine zweibasische wasserfreie Säure sich mit einem Aequivalent Ammoniak verbindet, das Resultat gewöhnlich eine einbasische Amidsäure ist. Die Asparaginsäure wäre nach Piria die Amidsäure der Aepfelsäure; letztere ist zweibasisch, während die erstere einbasisch ist. Liebig aber hält die Asparaginsäure für zweibasisch, da ihm die Analyse folgende Formel gab:

$$C_8\ H_{10}\ N_2\ O_6 + 2\ Ag_2\ O.$$

Alle neutralen asparaginsauren Salze des Kali's, des Kalkes u. s. w. enthalten jedoch nur ein Aequivalent Metall oder

$$C_8\ H_{12}\ N_2\ O_8\ K_2.$$

Versuche, zweibasische asparaginsaure Salze zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Man erhält alkalische Producte, die aber vielmehr als neutrale asparaginsaure Salze mit überschüssiger Base, denn als eigentliche zweibasische Salze zu betrachten sind. In Erwägung der leichten Reducirbarkeit des Silberoxydes glaube ich nicht, dass das vorstehende Salz als Normalsalz angesehen werden kann. Da ich die Originalabhandlung Liebig's nicht in Händen habe, so weiss ich nicht, ob sein Salz mittelst eines Ammoniaksalzes erhalten werden und ob es folglich nicht als dem cyanursauren Silberoxyd analog betrachtet werden kann (siehe weiter unten die cyanursauren Salze).

Da mir eine kleine Menge Asparagin zu Gebote stand, so

versuchte ich, ein zweibasisch-asparaginsaures Kalisalz darzustellen. Nachdem ich das Asparagin gepulvert hatte, brachte ich dasselbe in eine Glasröhre und goss eine weingeistige Kalilösung darüber. Es bildete sich unmittelbar darauf eine weiche, in der überstehenden Flüssigkeit nur wenig oder gar nicht lösliche Substanz, die durch gelindes Erhitzen sirupartig wurde; ich wusch dieselbe zu wiederholten Malen mit Alkohol und brachte sie darauf in einen Platintiegel. Beim Erhitzen im Trockenofen wurde sie gummiartig und gestand nach dem Erkalten zu einer glasartigen, farblosen und durchsichtigen Masse.

0,715 Grm. dieser Substanz gaben 0,345 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 26,10 p. C. des Kali's.

Als ich einen andern Theil davon etwas stärker zu trocknen versuchte, so blähte sich derselbe beträchtlich unter Ammoniakentwickelung auf.

Das Asparagin enthält $C_8 H_{16} N_4 O_6$; nimmt man an, dass dasselbe ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequiv. Kalium austauscht, so giebt die Formel:

$$C_{18} H_4 K_2 N_4 O_6$$

27,5 p. C. Kali. Das Kupfer-Asparagin gab Piria eine ähnliche Formel.

Verlöre das Kalisalz die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak, so würde der Rückstand $C_8 H_8 K_2 N_2 O_6$ maleam- oder fumaramsaures Kali darstellen.

Es verblieb mir zu wenig Asparagin, um den ersten Versuch, den ich unternommen hatte, weiter fortzusetzen.

Wöhler's letzten Untersuchungen zufolge sind die cyanursauren Salze zweibasisch und enthalten $C_6 N_6 O_4 H_2 + 2 M_2 O$. Es giebt mehrere Silbersalze, deren Zusammensetzungen durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

I. $C_6 N_6 O_4 H_2 + 2 Ag_2 O$;
II. $C_6 N_6 O_4 H_2 + 2 Ag_2 O + 2 H_6 N_2$;
III. $C_6 N_6 O_4 H_2 + 3 Ag_2 O$;
IV. $C_6 N_6 O_4 H_2 + 3 Ag_2 O + H_6 N_2$;
V. $(C_6 N_6 O_4 H_2 + 3 Ag_2 O) + (C_6 N_6 O_4 H_2 + 3 H_8 N_2 O)$;
VI. $(C_6 N_6 O_4 H_2) + (C_6 H_6 O_4 H_2 + H_8 N_2 O + H_2 O)$.

Nr. IV ist ein Niederschlag, der 2,9 Ammoniak zwischen 100 und 300° verliert und Nr. III als Rückstand zurücklässt.

Gerhardt meint, dass Nr. IV nur $C_6\ N_6\ O_4\ H_2 + 2\ Ag_2\ O + (Ag_2\ H_4)\ N_2$ enthält, es wäre diess eine Verbindung von neutralem cyanursaurem Silberoxyd mit einem Aequivalent Ammoniak, das H_2 gegen Ag_2 eingetauscht hätte. Beim Erhitzen dieses Salzes nähme Ag_2 des Silberoxyd-Ammoniaks die Stelle von H_2 der Säure ein, während sich wiedererzeugtes Ammoniak entwickeln und das Salz III, das die Formel:

$$C_6\ N_6\ O_4\ Ag_2 + 2\ Ag_2\ O$$

hat, zurückbleiben würde; die Constitution desselben zeigt eine gewisse Analogie mit dem bei 200° getrockneten Brechweinstein.

Gerhardt's Formel erfordert für Nr. IV 69,3 Silber anstatt der von Wöhler gefundenen 68,52. Ich schlage folgende vor:

Nr. III verlangt	Ag 72,0	C 8,0	H 0,00,
Wöhler's Formel erfordet	Ag 70,6	C 7,8	H 0,22,
der Versuch gab	Ag 70,5	C 8,4	H 0,13.

Meine Formel scheint sich von dem Versuche mehr noch als die Wöhler's zu entfernen, es ist aber zu bemerken, dass der Versuch zu viel Kohlenstoff und nur 0,13 Wasserstoff gab, das Gegentheil demnach von dem, was bei fast allen Analysen stattfindet. Ferner geben diese 0,13 Wasserstoff genau den Ueberschuss, den die besten Analysen uns zeigen. Ich führe noch an, dass Liebig die von mir vorgeschlagene Formel auch annahm. Jedenfalls wird das dreibasische cyanursaure Silberoxyd nicht direct erhalten, man kann deshalb annehmen, dass dasselbe auch von dem sogenannten asparaginsauren Silberoxyd gilt.

Für Nr. V schlage ich folgende Formel vor:

$$C_{12}\ H_{26}\ O_{12}\ N_{20}\ Ag_6.$$

Wöhler's Formel erfordert 49,9 Silber,
die meinige erfordert 49,8 „
der Versuch gab 49,4 „

Die Formel Nr. VI werde ich durch folgende ersetzen:

$$C_{12}\ H_{14}\ O_{12}\ N_{16}\ Ag_6.$$

Wöhler's Formel verlangt 53,5 Silber,
die meinige erfordert 53,0 „
der Versuch gab 53,3 „

Wenn wir
das Ammonium $H_4\ N$ durch Am,

das Silberoxydammonium $H_3 N$ durch $\bar{A}m$, Ag

das Zweifach-Silberoxydammonium $H_2 N$ durch $\bar{\bar{A}}m$ Ag_2

ausdrücken und die Formel der Cyanursäure theilen, so haben wir:

Cyanursäure $C_3 N_3 O_3 H_3$;

cyanursaure Salze $C_3 N_3 O_3 H M_2$;

cyanursaures Silber (I) $C_3 N_3 O_3 H Ag_2$;

„ Ammonium

cyanursaures Silberammonium (II) $C_3 N_3 O_3 H Am_2$;

dreibasisch-cyanursaures Silber (III) $C_3 N_3 O_3 H \bar{A}m_2$;

cyanursaures Silber und Zweifach-Silberammonium (IV) $C_3 N_3 O_3 H \bar{\bar{A}}m Ag$;

cyanursaures Ammonium und Silberammonium (V) $C_3 N_3 O_3 H Am\frac{1}{2} \bar{A}m\frac{1}{2}$;

cyanursaures Silber, Ammonium und Silberammonium (VI) $C_3 N_3 O_3 H Ag Am\frac{1}{2} \bar{A}m\frac{1}{2}$;

basisches cyanursaures Blei $C_3 N_3 O_3 H Pb_2 + Pb H O$;

cyanursaures Blei und basisch-cyanursaures Silber $C_3 N_3 O_3 H Pb Ag + Pb H O$.

Tartram- und Lactamsäure.

Wenn man wasserfreie Weinsäure *(anhydride tartrique)* mit Alkohol befeuchtet und einen Strom Ammoniakgas durch dieselbe leitet, so bilden sich zwei Schichten; die obere besteht aus Alkohol, die untere ist etwas sirupartig und scheint tartramsaures Ammoniak zu sein. Letzteres kann mit Alkohol gewaschen werden, in welchem es unlöslich ist; in Wasser löst es sich in allen Verhältnissen und kann aus dieser Lösung durch Alkohol von Neuem in flüssigem Zustande gefällt werden. Die wässrige Lösung fällt Chlorcalciumlösung nicht; setzt man aber Alkohol hinzu, so bildet sich in der Wärme ein klebriger Niederschlag, welchen man schnell mit etwas Wasser waschen kann. Dieser Niederschlag, wieder in heissem Wasser gelöst und von Neuem durch Alkohol gefällt, gab 30,2 kohlensauren Kalk und 1,9 Stickstoff.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine Formel ableiten. Die Gegenwart des Stickstoffs scheint die Gegenwart einer Tartramsäure anzudeuten und der Kalkniederschlag würde dann ein Gemenge sein aus ungefähr einem Aequivalent tartramsaurem Kalk ($C_4 H_6 Ca N O_5$) mit vier Aequivalenten wasserfreiem weinsaurem Kalk ($C_4 H_3 Ca O_5$) oder zwei Aequivalenten tartramsaurem Kalk.

Wasserfreie Milchsäure giebt nach dem Behandeln mit Alkohol und gasförmigem Ammoniak eine Lösung, die nach dem Sieden eine schwachsaure Reaction zeigt. Wird dann die Lösung mit Platinchlorid behandelt, so entsteht ein Niederschlag, der durch das Sieden zunimmt. Es scheint demnach ein lactamsaures Ammoniak zu geben; dampft man letzteres bis zum Krystallisiren der Lösung ab, so setzt sich Lactamid ab.

Phtalamsäure.

Lässt man Ammoniak auf wasserfreie Phtalinsäure einwirken, so bildet sich nach Marignac ***Phtalamid***, dessen Zusammensetzung durch ein Aequivalent wasserfreie Phtalinsäure, ein Aequivalent Ammoniak, minus ein Aequivalent Wasser ausgedrückt werden kann:

$$\underbrace{C_{16} H_8 O_6}_{\text{wasserfreies Phtalam.}} + H_6 N_2 = \underbrace{C_{16} H_{12} N_2 O_5}_{\text{Phtalamid.}} + H_2 O$$

In dieser Formel ist die Summe des Stickstoffs und des Wasserstoffs durch vier nicht theilbar und der Sauerstoff hat eine ungerade Zahl.

Als ich diese Verbindung darstellen wollte, löste ich wasserfreie Phtalinsäure in warmem Alkohol und setzte dann Ammoniak hinzu; nach dem Erkalten setzten sich kleine farblose Prismen ab, die an jeder Basis durch zwei Flächen begrenzt waren. Diese Krystalle sind in Wasser sehr löslich und enthalten die Verbindung einer neuen Säure mit Ammoniak.

0,300 Grm. dieses vorsichtig getrockneten Salzes wurden in einigen Tropfen Wasser gelöst, Alkohol und darauf Platinchlorid zugesetzt; es entstand sogleich ein Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der 0,164 Platin = 54,6 p. C. enthielt. Die filtrirte Lösung gab beim Sieden mit überschüssigem Platin-

ılorid einen zweiten Niederschlag, der 0,160 Platin = 53,3 C. enthielt.

Die wasserfreie Phtalinsäure ist C_{16} H_8 O_6; setzt man zu eser H_6 N_2, so muss sich Phtalamsäure bilden, die durch Ab-ırption von H_6 N_2 phtalamsaures Ammonium giebt:

C_{16}	1200
H_{20}	125
O_6	600
N_4	350
	2275.

Das phtalamsaure Ammonium verliert zuerst H_6 N_2, ent-ıprechend Pt = 1233 = 54,3 Platin. Der zweite Verlust von $_6$ N_2 entspricht ebenfalls derselben Menge Platin. Die beiden iederschläge müssen demnach 108,6 Platin enthalten. Der ersuch gab:

54,6
53,3
107,9.

Wenn man phtalamsaures Ammonium in essigsaures Blei-xyd giesst, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Behan-eln mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen Krystalle on saurem phtalinsaurem Ammonium giebt.

Die Phtalamsäure C_{16} H_{14} N_2 O_6 absorbirt demnach beim bdampfen H_4 O_2.

Phtalamsaures Silberoxyd.

Wenn man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Sil-ıeroxyd in eine weingeistige und siedende Lösung von phtalam-ıurem Ammonium giesst, so bildet sich der Niederschlag nicht ıgleich. Nach Verlauf einiger Minuten gesteht die Lösung zu nem Brei äusserst feiner Nadeln. Ich brachte diese Krystalle ıf ein Filter und wollte sie durch Auflösen in siedendem Was-r reinigen; nach dem Auflösen aber zersetzten sie sich und ldeten einen Niederschlag von sehr glänzenden Blättchen, die ıch dem Glühen einen Rückstand von 40,2 p. C. metallischem lber hinterliessen.

Giesst man salpetersaures Silberoxyd in eine weingeistige ıdende Lösung von Phtalimid, so bildet sich kein Niederschlag; gt man aber Ammoniak hinzu, so entsteht ein Niederschlag, r bald pulverig, bald in Schüppchen krystallisirt ist. Dieser

Niederschlag ist löslich in Ammoniak; beim Sieden scheiden sich Schüppchen ab; löst man den Niederschlag in Ammoniak und wenig heissem Wasser, so setzen sich beim Erkalten feine Nadeln ab, welche phtalamsaures Silberoxyd zu sein scheinen und beim Erhitzen wieder glänzende Schüppchen geben.

Ein Phtalimid-Silber (ich habe in meinen Notaten nicht angeführt, ob der Niederschlag pulverig oder krystallinisch ist) gab mir 41 p. C. Silber, ein anderes, stark getrocknetes 41,4 p. C.

Diese Resultate blieben mir lange Zeit unbegreiflich, bis ich bei Abfassung dieser Abhandlung auf den Gedanken kam, das Phtalimid-Silber mit dem cyanursauren Silberammonium, dem Paramid-Silber, dem Isatin-Silber u. s. w. zu vergleichen; ich glaube in Folge dessen, meine Resultate auf folgende Weise interpretiren zu können.

Das Phtalimid giebt mit dem salpetersauren Silberoxyd und dem Ammoniak drei verschiedene Verbindungen, je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks.

Der pulverförmige Niederschlag muss Phtalimid-Silber sein, oder:

$$C_{16}\ H_8\ N_2\ Ag_2\ O_4;$$

der Niederschlag in Blättchen muss aus Phtalimid-Silber-Ammonium, oder aus:

$$C_{16}\ H_8\ N_2\ (Ag_2\ N_2)\ O_4$$
$$H_6$$

und die löslichen Nadeln aus phtalamsaurem Silber, gleich:

$$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ Ag_2\ O_6$$

bestehen.

Letzteres verliert durch Sieden $H_4\ O_2$ und giebt Phtalimid-Silber-Ammonium, eben so wie das phtalamsaure Ammonium durch längere Zeit fortgesetztes Sieden $H_4\ O_2$ und $H_6\ N_2$ verliert und Phtalimid giebt.

Das Phtalimid-Silber-Ammonium in Blättchen enthält:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	1200,0	—	—
H_{14}	87,5	—	—
N_4	350,0	—	—
O_4	400,0	—	—
Ag_2	1350,0	39,9	40,2
	3387,5.		

Das Phtalimid-Silber enthält:

		Berechnet.
C_{16}	1200	—
H_6	50	—
N_2	175	—
O_4	400	—
Ag_2	1350	42,5
	3175.	

Ein Phtalamid-Silber (in Blättchen?) gab mir nach starkem Erhitzen 41,4 Silber.

Das geprüfte Salz war ohne Zweifel das vorhergehende Salz, das durch die Wärme nach und nach sein Ammoniak verliert. Wir haben gesehen, dass das cyanursaure Salz (IV) mindestens bis auf 300° erhitzt werden muss, um alles Ammoniak auszutreiben; als ich das Phtalimid-Silber erhitzte, wollte ich nur das Wasser austreiben; hätte ich gewusst, dass dasselbe Ammoniak enthielte, so würde ich die Temperatur erhöht oder mich durch Reagentien von der Gegenwart desselben überzeugt haben.

Das Isatin verhält sich wie das Phtalimid, es kann H_2 gegen Ag_2 austauschen und selbst $H_6\ N_2$ absorbiren.

Das Paramid, das seiner Zusammensetzung nach dem Phtalimid entspricht, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak eine Verbindung, die Wöhler als ein Paramid-Silber $= C_8\ O_8\ Ag_2\ N_2\ H_2$ betrachtet; Wöhler fand aber in dieser Verbindung 1,8 Wasserstoff, während seine Formel nur 0,48 verlangt. Man kann wohl zuweilen 0,3 bis 0,4 Wasserstoff in einer Analyse zu viel erhalten, aber niemals 1,4. Da ich einen derartigen Irrthum seitens eines so ausgezeichneten Chemikers nicht annehmen kann, so glaube ich vielmehr, dass das vorige Salz ein Paramid-Silberammonium ist, das:

$$C_8\ O_4\ Ag_2\ N_2 + H_6\ N_2 = C_8\ O_4\ N_2\ \bar{A}m_2$$

ist.

		Berechnet.	Gefunden.	Wöhler's Berechnung.
C_8	600,0	21,9	21,2	22,7
O_4	400,0	—	—	—
H_6	37,5	1,4	1,8	0,4
N_4	350,0	—	—	—
Ag_2	1350,0	49,4	50,2	51,2
	2737,5.			

Ich habe noch anzuführen, dass diese Verbindung bei 200° Ammoniak und bei noch höherer Temperatur Cyanwasserstoffsäure entwickelt, während ein Gemenge von Kohle und Silber zurückbleibt.

Die Euchronsäure scheint eine Art von Amidsäure zu sein. Die Honigsteinsäure, die zweibasisch ist, enthält C_8 H_4 O_8, die wasserfreie ist C_8 O_6, ihre Amidsäure muss folglich C_8 O_6 H_6 N_2 enthalten.

Nach Wöhler hat die Euchronsäure folgende Formel:

$$C_{12}\ N_2\ O_8\ H_4.$$

Es ist zu bemerken, dass diese Säure bei 200° getrocknet worden ist; die Amidsäuren verlieren bei dieser Temperatur alle mehr oder minder leicht H_4 O_2 und verwandeln sich in Di-Imid. Geben wir der Euchronsäure die Formel:

$$C_8\ O_6\ H_6\ N_2,$$

so hätte sich dieselbe bei einer Temperatur von 200° zum Theil in Dimellimid oder Paramid umwandeln müssen. Wir wollen jetzt sehen, ob Wöhler's Analyse sich mit dieser Betrachtungsweise vertrtägt:

Euchronsäure.	Berechnet.	Paramid.	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	47,8	C_8	50,9	48,3
H_4	1,3	H_2	1,0	1,4
N_2	9,2	N_2	14,8	11,0
O_8	41,7	O_4	33,3	39,3
	100,0		100,0	100,0.

Die Analyse Wöhler's stimmt nicht mit der von Demselben für die Euchronsäure aufgestellten Formel. Nimmt man an, dass die Euchronsäure Mellamsäure C_8 O_6 H_6 N_2 ist und diese bei 200° nicht vollständig in Paramid umgewandelt wird und noch H $O_{\frac{1}{2}}$ zurückbehält, so muss man haben:

C_8	48,4
H_2	1,4
N_2	14,0
$O_{4\frac{1}{2}}$	36,2
	100,0.

Diese Formel enthält dieselbe Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff, die Wöhler fand.

Ich muss bemerken, dass die Analysen der euchronsauren Salze meiner Hypothese entgegenstehen; diesen Analysen zufolge könnte man die Euchronsäure als ein Homodesmid, aus einem Aequivalent Honigsteinsäure und 2 Aequivalenten Paramid bestehend, betrachten. Man darf aber nicht vergessen, dass die Amidsalze wenig Beständigkeit haben, leicht in zweibasische und Di-Imid-Salze umgewandelt werden können und folglich Gemenge *geben.*

Es scheint mir demnach, dass die Phtalin- und Honigsteinsäure folgende Verbindungen geben können, wenn man Gerhardt's Bezeichnungsweise und die in meiner letzten Abhandlung vorgeschlagene Nomenclatur anwendet:

Diphtalinsäure $C_8\ O\ H_4,\ H_2 + O_3$;
diphtalinsaures Ammoniak $C_8\ O\ H_4,\ Am_2 + O_3$;
saures diphtalinsaures Ammoniak $C_8\ O\ H_4,\ H\ Am + O_3$;
Phtalamsäure $C_8\ O\ H_5,\ \bar{A}m_2 + O_2$;
phtalamsaures Silberoxyd $C_8\ O\ H_4\ Ag\ \bar{A}m_2 + O_2$;
Diphtalimid $C_8\ O\ H_5\ \bar{A}m_4 + O$;
Diphtalimid-Silber $C_8\ O\ H_4\ Ag\ \bar{A}m_4 + O$;
Diphtalimid-Silber-Ammonium $C_8\ O\ H_4\ Am\ \bar{A}m_4 + O$;
Dimellithsäure $C_4\ O_1\ H_2 + O_3$;
dimellithsaures Ammoniak $C_4\ O_1\ Am_2 + O_3$;
zweifach-dimellithsaures Ammoniak $C_4\ O_1\ H\ Am + O_3$;
Mellamsäure (Euchronsäure) $C_4\ O\ H\ \bar{A}m_2 + O_2$;
mellamsaures Silberoxyd $C_4\ O\ Ag\ \bar{A}m_2 + O_2$;
Dimellimid (Paramid) $C_4\ O\ H\ \bar{A}m_4 + O$;
Dimellimid-Silber $C_4\ O\ Ag\ \bar{A}m_4 + O$;
Dimellimid-Silber-Ammonium $C_4\ O\ Am\ \bar{A}m_4 + O$.

Man braucht nur $C_4\ H_4$ zu den Gliedern der Mellithreihe hinzuzusetzen, um die entsprechenden Glieder der Phtalinreihe zu haben. Setzt man dann noch $C_2\ H_2$ hinzu, so hätte man die Chloranilreihe.

XXII.

Ueber die nähern Bestandtheile der Flechten.

Von

Dr. *John Stenhouse.*

(Philosophic. Magazine, XXXII, p. 300.)

Der Verfasser beschäftigte sich, mit Berücksichtigung der Arbeiten von Robiquet, Heeren, Dumas und Kane über die näheren Bestandtheile der Flechten, vorzugsweise mit denjenigen, welche mit Ammoniak rothe Farbstoffe lieferten.

Denselben Gegenstand behandelten in der neueren Zeit Schunck, Rochleder, Heldt und Knop; letztere Chemiker haben viel zur genaueren Kenntniss dieses interessanten, aber schwierigen Feldes chemischer Untersuchungen beigetragen. In der neusten Zeit lenkte Dr. Pereira von Neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand, indem er Orseille untersuchte, welche von dem Cap der guten Hoffnung in London eingeführt und von den Orseillefabricanten verworfen worden war, wegen der geringen Menge von Farbstoff, welche sie lieferte.

Mit der Absicht, festzustellen, ob die rothen, aus den verschiedenen Flechtenarten erhaltenen Farbstoffe durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die von Schunck unter dem Namen Lecanorin beschriebene krystallinische Substanz entstehen, verschaffte sich der Verfasser Quantitäten der von den Orseillefabricanten gewöhnlich angewendeten Flechten und untersuchte dieselben. Die Resultate der Untersuchung sind in Folgendem angeführt.

Die untersuchten Proben waren folgende:

I. Varietät der Roccella tinctoria aus Südamerika.

Diese Flechte wurde in kleine Stücke geschnitten, einige Stunden lang in einer grossen Menge Wasser eingeweicht und dann gebrannter Kalk hinzugesetzt. Es entstand eine gelbe Lösung, aus welcher Chlorwasserstoffsäure den Farbstoff als gal-

rtartige voluminöse Masse füllte; derselbe wurde gewaschen, if einer Gipstafel getrocknet und darauf in heissem, nicht sieendem Weingeist gelöst. Die Lösung setzte beim Erkalten das rbende Princip in dünnen, weissen, prismatischen, sternförmig uppirten Nadeln ab. Sie bestand aus:

1. *Alpha-Orseillesäure*(hydrat) $C_{32} H_{15} O_{18} + H O$, und s Barytsalz derselben:

Alpha-orseillesaurer Baryt $C_{32} H_{15} O_{18} + Ba O$.

2. *Alpha-Orsellesinsäure* wurde erhalten durch Mengen r rohen gallertartigen Orseillesäure mit etwas Wasser, Neutraiiren des Gemenges mit Kalk oder Baryt und Fällen mit Chlorasserstoffsäure. Es entstand ein gallertartiges Hydrat, das durch ıflösen in verdünntem Alkohol und Krystallisiren gereinigt urde.

Die Zusammensetzung dieser Säure und des Barytsalzes ist lgende:

Alpha-Orsellesinsäure $C_{16} H_8 O_7 + H O$,

Alpha-orsellesinsaurer Baryt $C_{16} H_8 O_7 + Ba O$.

Diese Säure giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine vergngliche bläulich-rothe oder violette Färbung, Orseillesäure ebt eine blutrothe Färbung, die schnell in's Gelbe übergeht.

3. *Orsellesinäther* $C_{16} H_8 O_7 + C_4 H_5 O$ wurde durch chen der Alpha-Orseillesäure mit starkem Alkohol, Abdampfen r Trockene und Auflösen des Rückstandes in siedendem Wasr erhalten. Er krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung in igen, glatten Nadeln, die von anhängendem Harze eine gelbli-e Farbe haben.

II. *Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung.*

Durch ähnliche Behandlung gab diese Flechte:

1. *Beta-Orseillesäure* $C_{34} H_{17} O_{14} + H O$,

Beta-orseillesauren Baryt $C_{34} H_{17} O_{14} + Ba O$.

2. *Beta-Orsellesinsäure* (mit der oben angegebenen rmel).

3. Eine Aetherverbindung, die wahrscheinlich Orsellesinıer ist. Bei der Analyse wurde ihre Zusammensetzung geıden:

	I.	II.	III.
C	60,82	60,75	60,83
H	6,27	6,15	6,27
O	32,91	33,10	33,00
	100,00	100,00	100,00.

4. *Roccellinin* wurde erhalten durch Trocknen der gallertartigen Masse, die aus der Kalklösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt worden war, und Sieden derselben in starkem Alkohol. Die Aetherverbindung wird aufgelöst, während das Roccellinin zurückbleibt. Dasselbe wird durch wiederholtes Krystallisiren aus starkem Alkohol mit beigemengter Thierkohle gereinigt und stellt dann feine, haarähnliche Krystalle dar, die wohl einen Zoll lang und sternförmig gruppirt sind. Es ist ein sehr indifferenter Körper, der jedoch eine schwache Säure zu sein scheint.

Seine empirische Formel ist:

$$C_{38}\ H_{17}\ O_{15}.$$

III. Roccella Montagnei.

Durch ähnliche Behandlung wurden erhalten:

1. *Erythrinsäure* $C_{20}\ H_{10}\ O_9 + H\ O$.

Diese Säure gab mit unterchlorigsaurem Kalk eine blutrothe Färbung.

2. *Erythrinäther* $C_{20}\ H_{20}\ O_9 + C_4\ H_5\ O$.

3. *Erythrin-Holzäther* $C_{20}\ H_{10}\ O_9 + C_2\ H_2O$.

Letzterer Aether krystallisirt in längeren und schmäleren Krystallen als der Erythrinäther.

4. *Erythrelesinsäure* ist der Alpha- und Beta-Orsellesinsäure analog.

5. *Pikro-Erythrin.* Durch Neutralisation von Erythrinsäure mit Kalk oder Baryt und Abscheiden der Erythrelesinsäure mittelst Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Mutterflüssigkeit, welche das Pikro-Erythrin enthält; es scheidet sich daraus in Gestalt gelblicher Krystalle ab, welche durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser mit beigemengter Thierkohle entfärbt und gereinigt werden. Pikro-Erythrin giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine blutrothe Färbung.

Seine empirische Formel ist:

$$C_{34}\ H_{24}\ O_{20}.$$

6. *Pseudo-Orcin* mit der empirischen Formel: $C_{10}\ H_{18}$

O_{10}, wird erhalten durch Sieden der Kalklösung von *R. Montagnei*, bis das Volumen derselben auf ein Viertel reducirt ist; durch die Flüssigkeit leitet man einen Strom Kohlensäuregas und dampft die filtrirte Flüssigkeit bis zur Sirupsconsistenz ab. Die Flüssigkeit wird in einem Glase mit einer grossen Menge Aether digerirt, wodurch Orcin aufgelöst wird und Pseudo-Orcin zurückbleibt. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man letzteres in breiten, glänzenden, farblosen Krystallen. Noch grössere Krystalle kann man aus der wässrigen Lösung erhalten. Unterchlorigsaurer Kalk ist ohne Einwirkung auf dasselbe.

Der Verfasser schlägt eine Methode vor, um die Farbstoffe aus den Flechten auszuziehen und dieselben für Handelszwecke transportabel zu machen. Die Extraction muss in den Gegenden geschehen, in welchen die Flechten wachsen; man schneidet sie zu diesem Zwecke in kleine Stückchen, macerirt sie in Kalkmilch, neutralisirt mit Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure, sammelt die gefällte, gallertartige Masse auf Tüchern und trocknet bei gelinder Wärme.

Er beschreibt ferner zwei Methoden, um die Menge der Farbstoffe in den Flechten zu bestimmen.

1. Man macerirt eine bekannte Menge einer Flechte in Kalkmilch und setzt Bleichpulver von bekannter Stärke in einem Alkalimeter hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, und notirt die Menge der verbrauchten Flüssigkeit. Er verbrauchte auf diese Weise zu der

Angolaflechte	200	Maasstheile	1,00
amerikanischen Flechte	120	„	0,60
Flechte vom Cap der guten Hoffnung	35	„	0,17
Lecanora tartarea aus der Nähe von Giessen	25	„	0,12.

2. Durch Extraction der Flechte mit Kalkmilch, Fällen des Auszugs mit Essigsäure, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter, Trocknen und Wiegen desselben.

IV. Evernia Prunastri.

1. *Everninsäure* wurde durch Ausziehen der Flechte mit Kalkmilch, Fällen des Auszugs mit Chlorwasserstoffsäure, Trocknen des Niederschlages und Digeriren desselben mit schwachem

Weingeist, bis ungefähr zwei Drittheile aufgelöst sind, erhalten. Die Auflösung giebt Krystalle von Everninsäure. Der unlösliche Theil besteht aus Usninsäure. Everninsäure giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine hellgelbe Färbung.

Die Formel des Everninsäurehydrates ist $C_{34} H_{18} O_{18} + H O$,
die Formel des everninsauren Kali's ist $C_{34} H_{18} O_{18} + K O$,
die Formel des everninsauren Baryts ist $C_{34} H_{18} O_{18} + Ba O + H O$.

2. *Evernesinsäure* wurde dargestellt durch Auflösen der Everninsäure in einem geringen Ueberschusse von kaustischem Kali, Durchleiten eines Kohlensäuregasstromes bis zur Sättigung der Lösung und Abdampfen der letzteren; es krystallisirt evernesinsaures Kali heraus. Aus diesem Salz lässt sich die Säure mittelst Chlorwasserstoffsäure abscheiden. Sie giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine gelbe Färbung.

Die Formel des Evernesinsäurehydrats ist $C_{18} H_9 O_7 + H O$,
die Formel des evernesinsauren Baryts ist $C_{18} H_9 O_7 + Ba O + Aq$,
die Formel des evernesinsauren Silberoxydes ist $C_{18} H_9 O_7 + Ag O$.

Orcin.

Diese Substanz wird stets erhalten, wenn man einen der Farbstoffe der Flechten, welche mit Ammoniak eine rothe Färbung geben, einer eigenthümlichen Behandlung unterwirft. Die beste Methode, diese Substanz rein zu erhalten, besteht darin, Alpha- oder Beta-Orsellesinsäure oder die Erythrelesinsäure mit Wasser ungefähr eine Stunde lang zu kochen. Es entweicht Kohlensäure und es setzen sich farblose Krystalle von Orcin ab. Mit unterchlorigsaurem Kalk geben dieselben eine dunkelpurpurrothe Färbung, die schnell in's Dunkelgelbe übergeht.

Die empirische Formel des Orcins ist $C_{16} H_{11} O_7$.

Brom-Orceïd, $C_{16} H_{24} Br O_{13}$ (empirische Formel), wird erhalten durch Zusetzen von Brom zu einer concentrirten wässrigen Orcinlösung; in reinem Zustande besteht dasselbe aus langen weissen Nadeln, die ohne Geruch und Geschmack sind.

Eine ähnliche Verbindung, das Chlor-Orceïd, wird durch Einleiten eines Chlorgasstromes in eine Orcinlösung erhalten.

Usninsäure.

Diese Substanz ist in der *Usnea florida, Usnea hirta, Usnea plicata, Usnea barbata, Ramalina calicaris, Ramalina, fraxinea, Evernia Prunastri* und *Cladonia rangiferina* gefunden worden. Am leichtesten wird dieselbe aus *Cladonia rangiferina* und *Usnea florida* erhalten, indem diese Flechten mit Kalk und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden.

Die empirische Formel der Usninsäure ist $C_{38}\ H_{17}\ O_{14}$.

XXIII.

Ueber Alpha- und Beta-Orcin.

Von

Dr. *J. Stenhouse.*

(Philosophical Magazine, July 1848. I.)

Eine Abhandlung über die Flechten, die ich vor ungefähr drei Monaten veröffentlichte, enthielt unter anderen Gegenständen einige Bemerkungen über das Orcin und die Beschreibung einer leicht ausführbaren Methode, sich diese interessante Substanz in vollkommen farblosem Zustande zu verschaffen. In gegenwärtiger Abhandlung will ich fernere Bemerkungen anführen und eine Abart des Orcins beschreiben, die aus der Usninsäure entsteht und welcher ich vorläufig den Namen *Beta-Orcin* gebe.

Die gebräuchlichste Methode, Alpha-Orcin darzustellen, besteht darin, Lecanorin, Erythrin oder eine ähnliche Substanz der Flechten mit überschüssigem Kalk oder Baryt zu kochen; das auf diesem Wege erhaltene Orcin ist mehr oder minder gefärbt. Ohne in die Einzelheiten der Darstellung des farblosen Orcins einzugehen, will ich beiläufig bemerken, dass man sich dasselbe leicht verschaffen kann, indem man die Alpha- und Beta-Orseillesäure oder die Erythrelesinsäure in reinem Wasser eine halbe bis eine ganze Stunde lang sieden lässt, wobei eine grosse Menge Kohlensäure frei wird; durch Concentriren und Hinstellen der Lösungen erhält man eine reichliche Menge farbloses Orcin.

Wird zu der Lösung, während der Concentration, etwas Thierkohle gebracht, so scheint mir dadurch eine Neigung zur Oxydation verhindert zu werden.

Eine Quantität des auf diesem Wege erhaltenen farblosen Orcins wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd analysirt.

0,332 Grm. Substanz gaben, bei 16° getrocknet, 0,717 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Bei 16° getrocknetes Orcin.

		Berechnete Zahlen.	Gefundene Zahlen.	Schunck's Zahlen.
21 C	1605,135	59,61	58,90	58,98
15 H	187,192	6,95	6,82	7,06
9 O	900,000	33,44	34,28	33,96
	2692,327	100,00	100,00	100,00.

Meine Analysen stimmen mit denen Schunck's fast völlig überein und die geringe Menge der färbenden Substanz, die in dem nach der alten Methode dargestellten Orcin enthalten war, scheint auf das Resultat der Analyse ohne allen Einfluss gewesen zu sein.

Orcin ist eine Substanz, die ihr Krystallwasser mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Es lässt sich aber wasserfrei erhalten, wenn man dasselbe destillirt, wenn man es bis 100° erhitzt und, wie ich kürzlich fand, wenn man es wiederholt aus Aether krystallisirt, oder wenn man es im leeren Raume über Schwefelsäure trocknet.

Letztere Methode, Orcin zu entwässern, ist, obgleich dieselbe drei bis sechs Wochen braucht, bei weitem die beste und sicherste, da das Orcin vollkommen farblos zurückbleibt und dabei alle Zersetzung vermieden wird. Folgende Resultate erhielt ich bei mehreren Analysen des farblosen Orcins, das zu verschiedenen Zeiten aus der Alpha-Orsellesinsäure dargestellt und im luftleeren Raume getrocknet worden war:

I. 0,264 Grm. Substanz gaben 0,6610 Kohlensäure und 0,1570 Wasser.

II. 0,349 Grm. Substanz gaben 0,8675 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

III. 0,324 Grm. Substanz gaben 0,8085 Kohlensäure und 0,1985 Wasser.

IV. **0,2064** Grm. altes Orcin, im luftleeren Raume getrocknet, gaben **0,515** Kohlensäure und **0,130** Wasser.

	Berechnete Zahlen.	Wasserfreies Orcin.	I.	II.	III.	IV.
21 C	1605,135	68,16	68,28	67,80	68,05	68,02
12 H	149,754	6,35	6,60	6,52	6,70	6,97
6 O	600,000	25,49	25,12	25,68	25,25	25,01
	2354,889	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die unter I und II angegebenen Analysen waren mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und die Hitze gegen das Ende der Verbrennung sehr gesteigert worden. Nr. III war mit reinem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt worden. Nr. IV war Orcin, nach der älteren Methode dargestellt und im leeren Raume getrocknet; es war mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt worden. Es ist bemerkenswerth, dass der Wasserstoff bei den beiden letzten Analysen zu hoch ist; der Grund davon liegt darin, dass ich aus Besorgniss, das Orcin möchte sich zersetzen, das Gemisch der Substanz und des Kupferoxydes in der Röhre nicht zu erhitzen und auszupumpen wagte.

Es geht aus dem Resultate dieser Analysen deutlich hervor, dass das wasserfreie Orcin drei Atome Wasser verlor und dass seine wahrscheinliche Formel $C_{21} H_{12} O_6$, während die des Orcinhydrates $C_{21} H_{15} O_9$ ist.

Ich füge die Resultate früherer Versuche des wasserfreien Orcins zur Vergleichung hinzu, woraus hervorgeht, dass sämmtliche Analysen unter sich übereinstimmen:

	Dumas, dest. Orcin.	Schunck, bei 100° getrocknet.	Robiquet, dest. Orcin.
C	67,78	67,88	68,574
H	6,50	6,60	6,828
O	25,72	25,52	24,598
	100,00	100,00	100,000.

Um das Atomgewicht des Orcins zu bestimmen, über welches ich, beiläufig gesagt, einige Zweifel hatte, wiederholte ich die Darstellung des schon von Dumas und Schunck beschriebenen Bleisalzes; ich muss aber gestehen, dass ich keine genügenden Resultate erhielt. Diess ist nicht erstaunlich, wenn man die Veränderlichkeit des Orcins bedenkt. Bei meinen ersten Versuchen behandelte ich eine wässrige Lösung von Orcin mit einem geringen Ueberschuss von basisch-essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag nahm nach Verlauf einiger Minuten eine dun-

kelrothe Farbe an und die Verbindung zeigte sich so unbeständig, dass ein grosser Theil des Orcins durch das Waschwasser entfernt wurde und dass, je länger ich den Niederschlag auswusch, desto grösser sein Bleigehalt wurde. Bei einigen späteren Versuchen, bei welchen die Menge des zugesetzten basisch-essigsauren Bleioxyds nicht hinreichend war, um sämmtliches in Auflösung enthaltene Orcin zu fällen, zeigte sich der Niederschlag röthlich gefärbt, aber bei weitem nicht so dunkelroth, als wenn ein geringer Ueberschuss der Base angewendet worden wäre. Die Menge an Bleioxyd in diesen Niederschlägen war differirend, und obgleich ich zahlreiche Versuche anstellte, waren die Resultate keineswegs genügend. Schunck giebt zu, dass seine Versuche ähnliche Resultate gaben. Ich führe nun die Resultate einiger meiner Versuche an.

I. Orcin, mit einem geringen Ueberschusse an essigsaurem Bleioxyd gefällt: 1,305 Grm. dieses Salzes gaben 0,467 Bleioxyd und 0,525 Pb = 1,081 Pb O = 82,83 Pb O p. C.

II. Ein Theil des Orcins, in Lösung geblieben: 0,773 Grm. Salz gaben 0,1383 Pb O und 0,371 Pb = 0,5379 Pb O = 69,58 Pb O p. C.

III. Auf dieselbe Weise, aber zu einer anderen Zeit dargestellt: 0,667 Grm. Salz gaben 0,200 Pb O und 0,231 Pb = 0,4488 Pb O = 67,28 p. C.

Beta-Orcin.

Die Substanz, welche ich mit diesem Namen bezeichnete, ist aus der Usninsäure erhalten und vielleicht von allen näheren Bestandtheilen der Flechten die am meisten verbreitete. Knop fand die Usninsäure in verschiedenen Usneaarten, wie in der *Usnea florida, Usnea hirta* und *Usnea plicata*. Rochleder und Heldt stellten dieselbe aus dem *Lichen rangeferinus*, der *Usnea barbata* und *Ramalina calicaris* dar. Ich meinerseits fand die Usninsäure in der *Evernia Prunastri* und *Ramalina fraxinea*. Die beste Methode, Usninsäure darzustellen, besteht darin, die Flechten in Kalkmilch zu maceriren und die filtrirte Lösung durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen.

Beta-Orcin kann aus der Usninsäure auf verschiedene Art erhalten werden. Die Methode, die ich am geeignetsten fand, besteht darin, rohe Usninsäure, die vorher getrocknet worden

war, der trocknen Destillation zu unterwerfen. Beta-Orcin sublimirt und setzt sich in langen, gelben Nadeln zum Theil am Hals und den Wänden der Retorte ab, ein weit grösserer Theil aber ist in einer braungefärbten, harzigen Flüssigkeit aufgelöst, die in die Vorlage übergeht. In der Retorte bleibt eine blasige poröse Kohle in reichlicher Menge zurück.

Die übergegangene harzige Flüssigkeit muss zu wiederholten Malen mit beträchtlichen Quantitäten siedenden Wassers behandelt werden, um alles Orcin zu lösen, das dem Harz mit vieler Hartnäckigkeit anhängt. Die das unreine Orcin enthaltenden Lösungen werden zur Sirupsconsistenz abgedampft und eine Zeit lang in einer flachen offenen Schale stehen gelassen. Nach Verlauf eines oder zweier Tage erscheinen in der Flüssigkeit eine grosse Menge braungefärbter Krystalle, die gesammelt und zwischen Fliesspapier, zur Entfernung des Harzes und der färbenden Substanz, gepresst werden.

Diese Krystalle wurden durch Digestion mit Thierkohle und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; sie stellten dann harte, dünne, zerbrechliche Prismen von schönem gelbem Glanz und einer Länge von einem halben Zolle dar. Um das Beta-Orcin vollkommen weiss zu erhalten, muss es aus schwachem Alkohol, zu welchem man Thierkohle gesetzt hat, krystallisirt werden. Wenn sich sämmtliche Krystalle abgesetzt haben, werden sie aus der Flüssigkeit entfernt und auf Fliesspapier getrocknet; die Mutterlauge nimmt nach einiger Zeit eine röthliche Färbung an. Beta-Orcin krystallisirt aus schwachem Alkohol in breiteren und regelmässigeren Krystallen als aus der wässrigen Lösung. Die Form derselben ist ein vierseitiges Prisma, an beiden Enden mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt. Diese Krystalle sind hart und zerbrechlich, von vielem Glanze und ¼ bis einen Zoll lang.

Beta-Orcin kann gleich dem gewöhnlichen Orcin, welchem es überhaupt in vieler Beziehung gleicht, durch Sieden von Usninsäure mit einem Ueberschuss entweder von Aetzkali, Aetzkalk oder Aetzbaryt dargestellt werden. Durch keine dieser Methoden lässt es sich aber so leicht als durch die trockne Destillation erhalten. Bei weitem der grösste Theil der Usninsäure wird durch das Kali in ein saures Harz verwandelt, wel-

ches sich mit dem Alkali verbindet; freies Alkali zerstört darnach das meiste des entstandenen Orcins.

Wenn Usninsäure mit Kalk oder Baryt gekocht wird, so entfernt man die überschüssige Base durch einen Strom von Kohlensäure und dampft dann die klare Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ab. Die trockne Masse wird darauf mit Aether geschüttelt; beim Verdampfen des Aethers setzt sich aus der Lösung das Beta-Orcin in fast farblosen Krystallen ab.

Beta-Orcin ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, aber in nicht so reichlicher Menge als das Alpha-Orcin, leicht löslich aber in siedendem Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist von schwachem, deutlich süssem Geschmacke; es ist ferner ohne Reaction auf Reagenzpapiere und ist eine vollkommen neutrale Substanz. Beim Erhitzen sublimirt es, ohne Rückstand zurück zu lassen. Die Dämpfe desselben sind von erstickendem Geruch. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit rauchender Flamme.

Mit Ammoniak zusammengebracht, nimmt das Beta-Orcin nach einigen Minuten eine blutrothe Farbe an, die durch Stehen noch tiefer wird. Dasselbe wird durch Ammoniak weit schneller zersetzt als das Alpha-Orcin; letzteres giebt mit Ammoniak eine rothbraune Färbung. Bringt man Beta-Orcin mit kaustischem oder kohlensaurem Kali zusammen, so giebt das Beta-Orcin einen schönen purpurrothen Farbstoff. Dieser scheint dieselbe amorphe Substanz zu sein, die Knop bei Darstellung des usninsauren Kali's beobachtete, ohne dass er übrigens die Quelle seiner Entstehung bemerkte. Die geringste Menge von Beta-Orcin giebt mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk sogleich eine blutrothe Färbung, eben so, wie es mit den Alpha- und Beta-Orsellinsäuren und der Erythrinsäure der Fall ist. Alpha-Orcin giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine violette Purpurfarbe.

Die Krystalle des Beta-Orcins geben beim Trocknen an der Luft und darauf im leeren Raume über Schwefelsäure kein Wasser ab. Folgende vier Analysen wurden mit Beta-Orcin angestellt, das bei vier verschiedenen Gelegenheiten erhalten worden war; alle vier waren im leeren Raume getrocknet worden:

I. 0,317 Grm. Orcin mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,8002 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

II. 0,391 Grm. Orcin gaben 0,985 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

III. 0,2608 Grm. Orcin gaben 0,657 Kohlensäure und 0,733 Wasser.

IV. 0,3138 Grm. Orcin gaben 0,800 Kohlensäure und 0,212 Wasser.

	Berechnete Zahlen.		I.	II.	III.	IV.
38 C	2904,530	69,08	68,84	68,70	68,70	69,20
24 H	299,508	7,12	7,32	7,22	7,36	7,50
16 O	1000,000	23,80	23,84	24,08	23,94	23,30
	4204,038	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen geben für die Formel des Beta-Orcins $C_{38} H_{24} O_{10}$, welche allerdings nur eine empirische ist. Wenn man vorher im leeren Raume getrocknetes Beta-Orcin im Wasserbade bei 100° erhitzt, so verliert es eine ansehnliche Menge Wasser. Das Orcin nahm bei dieser Temperatur weder eine Färbung an, noch schmolz es, obgleich die Temperatur bis 103° erhöht wurde. Alpha-Orcin hingegen schmolz und färbte sich schon bei 100°. Eine Quantität von Beta-Orcin, welches vier Wochen lang im Wasserbade bei 100° erhitzt worden war, hatte nahe 30 p. C. von seinem Gewichte verloren und fuhr fort, an seinem Gewichte zu verlieren. Diess rührte jedoch nicht nur vom Wasser her, sondern es hatte sich dabei bei 100° auch eine ziemliche Menge Orcin verflüchtigt. Die Quantität Wasser, welche das Beta-Orcin enthält, kann deshalb durch Trocknen im Wasserbade nicht bestimmt werden.

Ich war nicht im Stande, das Atomgewicht des Beta-Orcins zu bestimmen. Dasselbe gab weder einen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, noch mit Eisenoxyd-, Baryt-, Kupfersalzen oder mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht ein reichlicher weisslicher Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Dieser Niederschlag ist ausserordentlich veränderlich und nimmt eine blutrothe Farbe eben so schnell an als das Alpha-Orcin unter ähnlichen Umständen.

XXIV.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Anilsäure (Indigsäure).

Von

Dr. *J. Stenhouse.*

(Philosophic. Magaz. XXXIII, p. 231.)

Es findet sich häufig in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, dass Anilsäure durch Chlor nicht angegriffen werde. Diese Angabe ist jedoch nicht richtig; wird eine Anilsäurelösung mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure digerirt, so bildet sich kein Chloropikrin, aber die Anilsäure wird schnell in Chloranil umgewandelt.

Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine gesättigte Lösung von Anilsäure, so wird die Säure schnell angegriffen; setzt man aber die Einwirkung des Chlors mehrere Tage lang fort, so findet sich die Anilsäure vollständig in Chloranil umgewandelt. Durch Sieden der Anilsäure mit überschüssigem unterchlorigsaurem Kalke entwickelt sich kein Chloropikrin und die Auflösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Sättigt man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der aus nicht krystallisirbarem, gelblichem Harze besteht.

Die Einwirkung des Chlors giebt uns daher ein Mittel an die Hand, Anilsäure von der Chrysamminsäure, Oxypikrinsäure und Pikrinsäure zu unterscheiden und in einem Gemenge dieser Säuren mit Anilsäure die ersteren zu entdecken, da die geringste Spur einer dieser Säuren sogleich durch die Bildung von Chloropikrin angezeigt wird.

XXV.

Ueber die Hydrate.

Von

E. Frémy.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, p. 385.)

(Erste Abhandlung.)

Die in den letzten Jahren von mir veröffentlichten Abhandlungen über die Metallsäuren suchten zu zeigen, dass diese Classe von Körpern weit grösser ist, als man gewöhnlich glaubt, und dass die meisten Metalle durch ihre Verbindung mit Sauerstoff wirkliche Metallsäuren bilden können.

Bei diesen Untersuchungen konnte ich nur unzureichend den Einfluss des Wassers auf die Eigenschaften der Metalloxyde prüfen; ich werde jetzt durch eine specielle Untersuchung alle Fragen, die sich auf die Einwirkung des Wassers auf die Säuren, die Oxyde und die Salze beziehen, zu lösen versuchen.

Diese Arbeit wird eine vollständige Untersuchung über die Hydrate bilden, ich übergebe hiermit den ersten Theil derselben der Oeffentlichkeit.

Einwirkung des Wassers auf die Säuren.

Das Studium der Hydrate, die durch Verbindungen der Säuren mit Wasser entstehen, gab schon Veranlassung zu zahlreichen und wichtigen Arbeiten.

Einige Chemiker betrachteten die wasserhaltigen Säuren als wirkliche Wasserstoffsäuren, in welchen der Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Radicale verbunden wäre; andere nehmen an, dass die Säurenhydrate ihre Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, nur dem Antheil des in ihnen enthaltenen Wassers verdankten.

In der neuern Zeit hat man gewisse Säurenhydrate mit sauerstoffhaltigen Verbindungen verglichen, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch äquivalente Mengen Wasserstoff ersetzt sei u. s. w.

Diese Hypothesen wurden durch ihre Urheber oft mit vieler Geschicklichkeit vertheidigt, sie stützen sich aber im Allgemeinen auf eine zu kleine Anzahl von Thatsachen. Ohne mich bei den theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Säuren aufzuhalten, glaubte ich zuerst untersuchen zu müssen, welchen Einfluss das Wasser auf die Eigenschaften der wasserfreien Säuren auszuüben im Stande ist.

Es scheint mir jetzt festgestellt zu sein, dass in einzelnen Fällen eine Beziehung zwischen der Sättigungscapacität einer Säure und der Menge des Wassers, die dieselbe als Hydrat enthält, stattfindet. Graham setzte dieses Factum ausser allen Zweifel, indem er nachwies, dass das Phosphorsäuretrihydrat $PO_5 + 3HO$ dreier Aequivalente Base bedarf, um ein Neutralsalz zu bilden, dass das Phosphorsäurebihydrat (Pyrophosphorsäure) $PO_5 + 2HO$ sich mit zwei Aequivalenten Base verbindet, um neutrale Pyrophosphate zu erzeugen, und dass endlich das Phosphorsäuremonohydrat (Metaphosphorsäure) $PO_5 + HO$ neutrale Metaphosphate bildet, die nur ein Aequivalent Base enthalten.

Ich glaube ebenfalls deutlich bewiesen zu haben, dass die Sättigungscapacität gewisser organischer Säuren zu der darin enthaltenen Wassermenge in bestimmter Beziehung steht, denn ich zeigte in meiner Untersuchung über die Destillation der Weinsäure und Paraweinsäure, dass die Sättigungscapacität dieser Säuren in dem Verhältnisse abnimmt, als sie ihr Hydratwasser verlieren, und dass man auf diese Weise eine Reihe von Säuren erhält, die zur Bildung von Neutralsalzen um so weniger Base brauchen, als sie im isolirten Zustande weniger Wasser enthalten. Diese Fälle sind aber bis jetzt noch nicht zahlreich und ich glaube, dass sich kein einziger anführen lässt, der an die Seite der oben erwähnten zu stellen wäre.

Lässt man in einigen Fällen die Sättigungscapacität der Säurenhydrate variiren, so fragt es sich, ob im Allgemeinen angenommen werden kann, dass wasserfrei gewordene Säuren die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, verloren haben. Diese Frage liess sich nur durch den Versuch beantworten.

Ehe ich den Säurecharakter der wasserfreien Säuren untersuchte, schien es von Wichtigkeit, die Gesammteigenschaften, welche diesen Charakter bilden, festzustellen. Ich glaube die

Meinung fast aller Chemiker auszusprechen, wenn ich unter dem Namen *Säure* jeden Körper verstehe, der sich mit Basen verbinden kann und dieselben mehr oder minder vollständig sättigt und ferner andere Säuren aus ihren Salzverbindungen nach Berthollet's Principe verdrängen kann.

Um die Acidität der wasserfreien Säuren zu bestimmen, musste ich also diese Säuren auf Basen und auf Salze einwirken lassen, welche letzteren minder fixe Säuren als sie enthielten.

Diesem doppelten Versuche unterwarf ich fast alle bekannte wasserfreie Säuren, wie die Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure, Antimonsäure u. s. w. Ich hielt es für unnöthig, die angestellten Versuche zu beschreiben, da sie bekannte Thatsachen bestätigen. Ich sage nur im Allgemeinen, dass alle eben angeführte wasserfreie Säuren sich mit wasserfreien Basen verbinden konnten, ohne des Wassers als Zwischenmittels zu bedürfen, und dass dieselben flüchtigere Säuren aus ihren Salzverbindungen ausschieden. Um nur ein Beispiel anzuführen, das vielleicht weniger bekannt als die anderen sein dürfte, erwähne ich, dass vollkommen trockne schweflige Säure, unter Mitwirkung gelinder Wärme, trocknes kohlensaures Natron vollständig zersetzen konnte und schwefligsaures Natron erzeugte, das wiederum durch wasserfreie Borsäure zersetzt wurde. Es giebt demnach eine gewisse Anzahl von Säuren, die ihre saure Reaction im wasserfreien Zustande beibehalten.

Als dieser Punct festgestellt war, wollte ich untersuchen, ob dieses Princip ein allgemeines sei und ob alle wasserfreien Säuren sich mit Basen zu Salzen verbinden können.

Mein Augenmerk richtete sich hierbei hauptsächlich auf gewisse Metalloxydhydrate, die sich in den Alkalien lösen und demgemäss als schwache Säuren betrachtet werden können.

Kupferoxydhydrat, in der Kälte aus schwefelsaurem Kupferoxyd durch überschüssiges Kali gefällt, gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, wird, meinen Analysen zufolge, durch die Formel:

$$CuO, 2HO$$

ausgedrückt; es ist in diesem Zustande in concentrirter Kali- und Natronlauge vollständig löslich, wie es Proust schon bewiesen hat. Es bildet Lösungen von schöner blauer Farbe und kann

sich folglich als Säure verhalten. Erhitzt man diese Flüssigkeiten bis zum Sieden, so zersetzt sich das Kupferoxydhydrat, das wasserfrei gewordene Kupferoxyd verliert vollständig seine Löslichkeit in den Alkalien und fällt nieder.

Der Einfluss des Wassers auf die Acidität gewisser Hydrate scheint bei dem Chromoxyd noch deutlicher zu sein.

Wenn man ein Chromoxydsalz mit Kali fällt, den Niederschlag kalt wäscht und denselben dann in einem Strome trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, so erhält man ein in Alkalien vollkommen lösliches Hydrat, es bildet grüne lösliche Salze, die man mit Recht chromigsaure Salze *(Chromite)* nennt. Dieses Hydrat hat folgende Zusammensetzung:

Chromoxydhydrat	0,519
Wasser	0,268;

es enthält also 51,6 p. C. Wasser und lässt sich durch die Formel:

$$Cr_2 O_3, 9HO$$

ausdrücken; die Theorie giebt 51,4 p. C. Wasser.

Lässt man eine Lösung von chromigsaurem Kali einige Minuten lang sieden, so zersetzt sich dieses Salz; es bildet sich ein grüner Niederschlag von Chromoxyd, der in den Alkalien vollständig unlöslich ist. Ich trocknete diesen Niederschlag in trockner Luft, nachdem ich ihn durch Auswaschen von allem anhängenden Kali befreit hatte, und analysirte; er bestand aus:

Chromoxydhydrat	0,729
Wasser	0,360

und enthält demnach 49,3 p. C. Wasser.

Drückt man dieses Hydrat durch die Formel:

$$Cr_2 O_3, 8HO$$

aus, so verlangt die Theorie 48,4 p. C. Wasser.

Es geht daraus hervor, dass die Elimination eines Aequivalents Wasser hinreichend war, um die Eigenschaften des Chromoxydes vollständig zu verändern und es in einen in Alkalien unlöslichen Zustand überzuführen. Das Chromoxydhydrat wird bei einer Temperatur von 130° wasserfrei.

Dieses Beispiel mag hinreichen, um den Einfluss des Wassers auf die Eigenschaften eines Metalloxydes zu zeigen, da, je nach der Menge, seine Löslichkeit oder seine Unlöslichkeit dadurch bedingt wird; es zeigt auch ferner die Schwierigkeiten,

auf die man bei der Untersuchung der Hydrate stösst; oft sah ich Hydrate, die bei gewöhnlicher Temperatur, während des Waschens oder nur durch einfache Einwirkung des Lichtes, einen Theil ihres Wassers verloren und dann neue Eigenschaften annahmen. Die Veränderlichkeit gewisser Hydrate lässt sich mit der einiger Metallperoxyde vergleichen.

Ebengenannte Hydrate sind nicht die einzigen, die ihren Säurecharakter der Gegenwart des in ihnen enthaltenen Wassers verdanken.

Das Zinnoxydulhydrat löst sich bekanntlich mit Leichtigkeit in Kali und Natron und bildet mit denselben zinnsaure Salze (*Stannite*), es verliert aber seine Löslichkeit, wenn es wasserfrei wird, wie ich schon in einer früheren Abhandlung über die Metallsäuren gezeigt habe.

Die Oxydhydrate des Antimons, Zinks und Bleies, die sich selbst in sehr verdünnten alkalischen Lösungen so leicht lösen, können in wasserfreiem Zustande nur in sehr concentrirten alkalischen Flüssigkeiten gelöst werden.

Es lässt sich deshalb annehmen, dass die Hydrate oft den Charakter einer Säure verlieren, wenn sie wasserfrei werden. Da diese Veränderung in den Eigenschaften eines Hydrats schon bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt werden kann und bei derselben stets Wasser frei wird, so kann man sie der isomeren Umänderung zuschreiben, die gewisse Metalloxyde beim Glühen erleiden, welche Chevreul mit Recht mit der Coagulation des Albumins verglichen hat und die er mit dem Namen *Phénomènes de cuisson* bezeichnet.

Wenn ein Oxydhydrat sich in Kali oder Natron löst, so fragt es sich, ob sich dasselbe mit der Base als Hydrat verbindet und eine ternäre Gruppe, aus Wasser, Base und Säure bestehend, bildet. Um diese Frage zu entscheiden, müsste man krystallinische Verbindungen vorstehender Hydrate mit den alkalischen Basen erhalten, was mir aber bis jetzt noch nicht gelang.

Wenn man eine Auflösung, die ein Oxydhydrat in Verbindung mit einem Alkali enthält, selbst im luftleeren Raume abdampft, so erscheint ein Moment, in welchem das Hydrat sein Wasser verliert und als Oxyd niederfällt.

Die weiter unten beschriebenen Verbindungen werden jedoch den unbestreitbaren Beweis liefern, dass es Salzgruppen giebt,

welche nur unter Mitwirkung des Wassers möglich sind und in welchen das Oxyd als Hydrat vorhanden zu sein scheint.

Einwirkung des Wassers auf die Basen.

Das Verbindungswasser basischer Hydrate kann in vielen Fällen auf die Eigenschaften der Basen von Einfluss sein. So scheinen mir die Chrom-, Kobalt-, Kupfersalze u. s. w., die so verschiedene Färbungen zeigen, aus verschiedenen Hydraten gebildet zu sein. Um diese Fragen behandeln zu können, suchte ich eine gewisse Anzahl von Thatsachen zusammen zu stellen, die in einer besonderen Abhandlung betrachtet werden. Ich will hier nur einen einzigen Fall erwähnen, der hinlänglich den Einfluss des Wassers auf die Eigenschaften der basischen Hydrate zeigen wird.

Wenn man eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt, so bildet sich ein gelber, aus Kupferoxydulhydrat bestehender Niederschlag.

In diesem Zustande kann sich das Hydrat in allen Säuren, selbst in den schwächsten, lösen und eine Reihe von bis jetzt unbekannten Kupferoxydulsalzen bilden, die in Zukunft nach dieser Methode dargestellt werden können.

Unter Umständen, die ich nicht hinreichend festgestellt habe, zersetzt sich das Kupferoxydulhydrat im Wasser selbst, nimmt, indem es wasserfrei wird, eine röthliche Färbung an und verliert alsdann seine basischen Eigenschaften. Wird es dann mit einer selbst verdünnten Säure behandelt, so zersetzt es sich, wie allen Chemikern bekannt ist, in Kupferoxydsalz und metallisches Kupfer.

Dieses merkwürdige Beispiel, das hoffentlich nicht lange isolirt dastehen wird, zeigt deutlich, dass das Wasser zur Constitution gewisser Basen unerlässlich ist und dass die Metalloxyde ihre basischen Eigenschaften verlieren können, wenn sie wasserfrei werden; das Kupferoxydulhydrat ist eine Base und löst sich in allen Säuren, während hingegen das wasserfreie Kupferoxydul mit Säuren sich zersetzt in Kupferoxyd und metallisches Kupfer.

Einwirkung des Wassers auf die Salze.

Gewöhnlich nimmt man an, dass das Krystallwasser sich ausserhalb der Salzmolecüle befinde und dass dasselbe ohne allen Einfluss auf einige physikalische Eigenschaften des Salzes sei. Ich erinnere jedoch daran, dass mehrere Chemiker und namentlich Chevreul und Regnault seit langer Zeit das Krystallwasser als mit den wasserfreien Salzen Gruppen bildend betrachtet haben, die nicht verändert werden können, ohne dass zu gleicher Zeit in den Eigenschaften der Salze eine wesentliche Veränderung vor sich geht.

Diese Ansichten sind neuerdings durch die interessanten Arbeiten von Wurtz über die phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze bestätigt worden. Dieser Chemiker wies nach, dass diese Classen von Salzen immer eine gewisse Menge Wasser enthalten, das ihnen ohne eine vollständige Zersetzung nicht entzogen werden kann.

Die Untersuchungen, welche ich nun anführen will, sollen hoffentlich der Rolle, die das Wasser in gewissen Salzgruppen zu spielen scheint, eine neue Wichtigkeit ertheilen.

Ich glaubte, dass, wenn starke Säuren wie die Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. mit gleichfalls starken Basen Salze bilden, die oft wasserfrei sind, dasselbe nicht der Fall mit Säuren sein würde, deren Affinität zu den Basen nur wenig entwickelt ist.

Ich richtete meine Aufmerksamkeit auf die in den Alkalien löslichen Metalloxydhydrate und die Metalloxyde, die als schwache Säuren betrachtet werden können.

Vorher sagte ich, dass es mir unmöglich gewesen ist, krystallinische Verbindungen einer alkalischen Base mit leicht zersetzbaren Hydraten wie mit dem Oxydhydraten des Chroms, des Zinns u. s. w. zu isoliren, da sich während des Abdampfens das Hydrat zersetzte und das wasserfreie Oxyd in den Alkalien unlöslich wird. Aber andere, weniger leicht zersetzbare Hydrate wie die Zinn- und Antimonsäure lieferten mir merkwürdige Beispiele von Säuren, die mit Basen ternäre Gruppen, aus Säure, Base und Wasser bestehend, bildeten.

Von diesem Standpuncte aus unternahm ich die Untersuchung der zinnsauren und antimonsauren Salze, die ich schon im Allgemeinen bei meinen Untersuchungen über die Metallsäuren begonnen hatte.

Zinnsaure und metazinnsaure Salze.

In meiner Abhandlung über die Metallsäuren glaube ich gezeigt zu haben, dass die beiden Zinnsäuren, 1) durch Zersetzen des Zinnchlorids und 2) durch Behandeln des Zinns mit Salpetersäure erzeugt, unter sich in Bezug auf ihr Aequivalent differiren und dass die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erzeugte Säure, der ich den Namen *Metazinnsäure* gab, ein weit grösseres Aequivalent als die Zinnsäure habe.

Diese Thatsache steht mit den Principien von Berzelius in Widerspruch. Er betrachtete die beiden Zinnsäuren als isomer und beide von gleichem Atomgewicht.

Seit der Bekanntmachung meiner Abhandlung hat Berzelius von Neuem seine alte Ansicht vertheidigt. Obgleich die Einwürfe von Berzelius sich nicht auf neue Versuche stützten, war meine Achtung vor diesem Chemiker so gross, dass ich mit diesem Gegenstand neue Versuche anstellte; ich glaube, dass die neuen Thatsachen, die ich anführen werde und welche meine früheren Arbeiten bestätigen, in den Augen der Chemiker entscheidend sein werden.

Ueber das Aequivalent der Zinnsäure besteht kein Zweifel, ich gab derselben in meiner ersten Abhandlung die Formel:

$$SnO_2;$$

ich erhielt vollkommen krystallisirtes zinnsaures Kali und Natron, in welchen SnO_2 sich mit einem Aequivalent Base verbunden findet; die Einwürfe von Berzelius erstrecken sich auch hauptsächlich auf die Bestimmung des Aequivalentes der Metazinnsäure.

Es ist bekannt, dass die metazinnsauren Salze des Kali's und des Natrons nicht krystallisirbar sind; um diese Salze zu isoliren, nahm ich, wie bei meinen ersten Untersuchungen, zum Alkohol meine Zuflucht, der sie aus ihrer wässrigen Lösung niederschlägt.

Berzelius glaubt, dass durch die Anwendung des Alkohols das neutrale Salz zersetzt und in ein lösliches alkalisches Salz und ein saures Salz umgewandelt worden sei, welches letztere zu Boden gefallen wäre. Nach Berzelius würde mithin das analysirte Salz ein saures gewesen sein. Als ein neutrales Salz betrachtet, würde für das Aequivalent der Metazinnsäure eine zu hohe Zahl erhalten worden sein.

Wäre der Einwurf von Berzelius richtig, so müsste ich die Gegenwart eines metazinnsauren Alkali's in den alkoholischen Flüssigkeiten übersehen haben.

Ich erwähne zuerst, dass ich bei der Anwendung des Alkohols zum Fällen des löslichen metazinnsauren Salzes nur einige Tropfen dieser Flüssigkeit, die ich vorher alkalisch gemacht hatte, zu der Lösung des metazinnsauren Salzes zusetzte; ferner habe ich nachgewiesen, dass nach der Fällung mit Alkohol keine Metazinnsäure in der Flüssigkeit war.

Um jedoch vollständig die Einwürfe von Berzelius zu entkräften, stellte ich metazinnsaure Salze unter solchen Bedingungen dar, in denen unmöglich die Umänderung in saure Salze angenommen werden konnte; ich versuchte nämlich, die metazinnsauren Alkalien aus ihrer wässrigen Lösung mittelst überschüssigen Alkali's zu fällen. Der Versuch gelang vollkommen, da nach meinen neuen Beobachtungen metazinnsaures Kali und Natron in einem grossen Ueberschusse von Alkali unlöslich sind.

Die analysirten Salze wurden bei Gegenwart beträchtlicher Mengen freien Alkali's dargestellt, sie können daher unmöglich als saure Salze betrachtet werden.

Die Analyse dieser Salze gab mir ein Resultat, welches von dem von Berzelius erhaltenen bedeutend abweicht.

Das Aequivalent der Metazinnsäure, das ich in meiner ersten Abhandlung durch die Formel:

$$Sn_3O_5$$

ausgedrückt hatte, muss nach meinen neuesten Untersuchungen durch

$$Sn_5O_{10}$$

ausgedrückt werden. Dadurch erklärt sich die erwähnte Abweichung.

Früher stellte ich die metazinnsauren Salze dar, indem ich Metazinnsäure mit den Alkalien kochte und diese Lösungen durch Alkohol fällte; neuerdings fand ich, dass während des Siedens ein Theil des Metastannates sich in Stannat verwandelt; durch nachherige Behandlung der Flüssigkeit mit Alkohol fällte ich ein Gemenge, vielleicht auch eine Verbindung von Stannat und Metastannat. Die Analyse eines solchen Salzes musste demnach eine Formel geben, die zwischen der der Metazinnsäure Sn_5O_{10} und der der Zinnsäure SnO_2 liegen musste.

Auf diese Weise wurde ich veranlasst, die Formel der Metazinnsäure durch

$$Sn_3 O_6$$

auszudrücken.

Gegenwärtig stelle ich Metastannate dar, die keine Spur von zinnsaurem Salze enthalten können; die Analyse derselben giebt stets ein Aequivalent Metazinnsäure, das durch die Formel:

$$Sn_5 O_{10}$$

ausgedrückt wird.

Die Einwürfe von Berzelius hatten also den Nutzen, das Aequivalent der Metazinnsäure zu berichtigen.

Nachdem ich nun die allgemeinen Resultate angegeben habe, will ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung des metazinnsauren Kali's und Natrons bekannt machen, welche beiden Salze bei meinen früheren Untersuchungen noch nicht rein erhalten worden waren.

Metazinnsaures Kali.

Ich stelle metazinnsaures Kali durch Auflösen von Metazinnsäure in einer verdünnten Kalilösung in der Kälte dar. Zu dieser Auflösung setze ich Stückchen von Aetzkali, wodurch die Fällung des metazinnsauren Kali's in Gestalt eines weissen, körnigen Niederschlags bewirkt wird. Ich giesse dann die alkalische Flüssigkeit ab und bringe den Niederschlag mittelst eines Platinspatels auf eine Schale von verglühtem Porcellan, worauf er in wenigen Minuten trocknet; zum vollständigen Trocknen des metazinnsauren Kali's ist es nothwendig, auf das Porcellan nur eine sehr dünne Schicht dieses Salzes zu bringen. Das metazinnsaure Kali wird darauf in einem Luftbade einige Stunden lang einer Temperatur von 130° ausgesetzt.

Die Fällung des metazinnsauren Kali's durch überschüssiges Kali geschieht so vollständig, dass ich oft nach beendigter Fällung keine Spur von Metazinnsäure in der abgegossenen alkalischen Flüssigkeit nachweisen konnte.

Das metazinnsaure Kali, das in der alkalischen Flüssigkeit körnig erscheint, ist nach dem Trocknen harzähnlich und durchscheinend; es löst sich vollständig in Wasser, die Auflösung ist sehr alkalisch und giebt beim Abdampfen keine Krystalle; mit

Säuren giebt sie einen Niederschlag von Metazinnsäure, der in Salpetersäure unlöslich ist.

Metazinnsaures Kali geht, wie ich es schon in meinen früheren Untersuchungen nachgewiesen habe, beim Erhitzen mit überschüssigem Kali in zinnsaures Kali über; neuerdings fand ich, dass diese Umwandlung selbst in der Kälte vor sich gehen kann, wenn man metazinnsaures Kali einige Tage lang mit einer sehr concentrirten Kalilösung zusammenbringt.

Analyse des metazinnsauren Kali's.

Die Analysen waren mit Salzen angestellt, die vorher bei 130° getrocknet worden waren.

Erste Analyse.

Metazinnsaures Kali	1,010
Kali	0,107.

Daraus folgt 10,5 p. C. Kali.

Bei dieser Analyse wurde die Metazinnsäure nicht bestimmt.

Zweite Analyse.

Metazinnsaures Kali	0,890
Metazinnsäure	0,737
Kali	0,094.

Daraus folgt 82,8 p. C. Metazinnsäure
und 10,5 p. C. Kali.

Dritte Analyse.

Metazinnsaures Kali	1,006
Metazinnsäure	0,830.

Daraus folgt 82,5 p. C. Metazinnsäure.
Das Kali wurde nicht bestimmt.

Vierte Analyse.

Metazinnsaures Kali	0,815
Metazinnsäure	0,658
Kali	0,0892.

Daraus folgt 80,7 p. C. Metazinnsäure
und 10,9 p. C. Kali.

Fünfte Analyse

Metazinnsaures Kali	0,672
Kali	0,073
Metazinnsäure	0,547.

Daraus folgt 10,6 p. C. Kali
und 81,3 p. C. Metazinnsäure.

Wenn man nach den vorstehenden Analysen die Formel des metazinnsauren Kali's bestimmt, so findet man:

$$Sn_5O_{10}, KO, 4HO;$$

die Zusammensetzung in hundert Theilen, welche aus dieser Formel hervorgeht, stimmt mit den eben beschriebenen analytischen Resultaten hinlänglich überein.

Berechnete Zusammensetzung des metazinnsauren Kali's.

Metazinnsäure	81,8
Kali	10,3
Wasser	7,9.

Das metazinnsaure Kali hat eine Eigenschaft, die ich hier vorzugsweise hervorheben muss; dieses Salz ist, wie ich schon angeführt habe, in Wasser löslich und behält seine Löslichkeit, wenn es selbst bei 130° getrocknet worden ist; durch Rothglühen wird es aber wesentlich verändert, man sieht in diesem Falle, dass das darin enthaltene Wasser entweicht; behandelt man das Salz darauf mit Wasser, so wird freies Kali aufgelöst, das nur Spuren von Metazinnsäure enthält; der ungelöst zurückbleibende Theil ist fast reine Metazinnsäure. Das metazinnsaure Kali wird demnach durch Glühen zersetzt.

Um zu erfahren, ob diese Zersetzung eine vollständige ist, glühte ich metazinnsaures Kali, dessen Zusammensetzung mir bekannt war, und bestimmte darin das Verhältniss der Säure und der Base, welche das Wasser abscheiden konnte.

Die Resultate dieses Versuches sind folgende:

Metazinnsaures Kali	0,653
Metazinnsäure, durch Behandeln des geglühten Salzes mit Wasser erhalten	0,516.

Daraus folgt 79 p. C.

Durch das Glühen wurde Wasser ausgeschieden und das metazinnsaure Kali in Metazinnsäure und Kali zersetzt; das Wasser war im Stande, 79 p. C. der Säure eines Salzes abzuscheiden, das 81 p. C. enthielt.

Ein ähnlicher Fall wird sich auf noch deutlichere Weise bei dem metazinnsauren Natron zeigen.

Die Metazinnsäure verbindet sich also, ähnlich den Hydraten des Kupferoxydes und Zinnoxyduls u. s. w., mit den Basen nur

s Hydrat und erzeugt ternäre Salze, aus Säure, Base und Wasser
stehend; entzieht man diesen Salzen das Wasser, so wird die
lzgruppe zerstört.

Vermittelst der Metazinnsäure gelang es mir demnach, eine
lzverbindung zu isoliren, in welcher die Säure sich als Hydrat
findet und welche ihren Säurecharakter verliert, indem sie
sserfrei wird.

Metazinnsaures Natron.

Das metazinnsaure Natron wurde wie das Kalisalz durch Ein-
irken einer concentrirten Natronlösung auf Metazinnsäure dar-
stellt.

Dieses Salz ist in Wasser kaum löslich; behandelt man Me-
zinnsäure mit Natron, so erhält man eine weisse Verbindung,
e man für Metazinnsäure halten könnte, welche jedoch das Na-
onsalz ist.

Dieses Salz ist weiss, körnig und krystallinisch; es trocknet
f verglühtem Porcellan schneller als das Kalisalz, es löst sich
einer grossen Menge Wasser vollständig, wird aber durch die
ringste Temperaturerhöhung zersetzt. Es ist hinreichend, me-
zinnsaures Natron auf 60° zu erhitzen, um dasselbe in Aetzna-
on und Metazinnsäure zu zersetzen. Die Siedehitze bewirkt
sselbe; lässt man eine klare Lösung von metazinnsaurem Na-
on sieden, so sieht man dieselbe sich trüben und Metazinn-
ure absetzen; siedendes Wasser löst keine Spur von metazinn-
urem Natron und zersetzt es vollständig; diese Zersetzung ist
vollständig, dass in kaltem Wasser gänzlich lösliches me-
zinnsaures Natron, in siedendes Wasser gegossen, eine Natron-
sung giebt, die keine Spur von Metazinnsäure enthält und durch
lpetersäure nicht gefällt wird.

Der Einfluss des Wassers auf die das metazinnsaure Na-
on bildende Salzgruppe zeigt sich hier mit der grössten Deut-
hkeit. Von jetzt an kann nicht mehr geläugnet werden, dass
i gewissen Salzen das Wasser als wesentliches Element auf-
itt und dass durch dessen Elimination die Zersetzung des Sal-
s bewirkt wird.

Zusammensetzung des metazinnsauren Natrons.

Erste Analyse.

Geglühtes metazinnsaures Natron	0,749
Metazinnsäure	0,693
Natron	0,056.

Daraus folgt 92,5 p. C. Metazinnsäure
und 7,4 p. C. Natron.

Zweite Analyse.

Geglühtes metazinnsaures Natron	1,142
Metazinnsäure	1,049
Natron	0,093.

Daraus folgt 92,0 p. C. Metazinnsäure
und 8,1 p. C. Natron.

Drückt man das wasserfreie metazinnsaure Natron durch Formel:

$$Sn_5 O_{10}, NaO$$

aus, so giebt die Theorie 7,7 p. C. Natron und 92,3 p. Metazinnsäure.

Aus den angestellten, annähernden Analysen geht her dass die in dem metazinnsauren Natron enthaltene Wasserme durch vier Aequivalente ausgedrückt werden muss. Diese stimmung des Wassers konnte aber nicht genau ausfallen, das metazinnsaure Natron sein Wasser mit der grössten Lei tigkeit verliert und es dann Schwierigkeiten macht, das Verb dungswasser von dem mechanisch beigemengten Wasser zu terscheiden; ich habe also bei diesem Theil meiner Arbeit na zuweisen gesucht, dass das metazinnsaure Natron ein Hydrat ist und dass zwischen der Base und der Säure dieselbe Bezieh wie bei dem Kalisalze stattfindet.

Die anderen metazinnsauren Salze sind unlöslich, sie e stehen durch Fällung und enthalten, eben so wie die Salze Alkalien, eine gewisse Menge Wasser, die ihnen nicht entzo werden kann, ohne zu gleicher Zeit ihre Zersetzung zu ver lassen.

Nachdem ich den merkwürdigen Einfluss des Wassers die Constitution der Metastannate nachgewiesen habe, wollte

versuchen, ob die krystallisirten zinnsauren Salze, welche, wie ich in meinen früheren Abhandlungen zeigte, Hydrate sind, indem sie wasserfrei werden, eine Zersetzung erleiden.

Zu diesem Zwecke glühte ich krystallisirtes zinnsaures Kali; ich fand, dass in diesem Falle das Salz seine Löslichkeit in Wasser nicht verlor und dass sich durch Säuren aus demselben noch Zinnsäure ausschied, die durch ihre vollständige Löslichkeit in Salpetersäure charakterisirt war.

Vorstehende Thatsachen stellen mithin scharfe Unterscheidungskennzeichen der Metazinnsäure und der Zinnsäure fest.

Die Metazinnsäure wird durch die Formel:

$$Sn_5 O_{10}$$

ausgedrückt, während die Zinnsäure die Formel $Sn O_2$ hat. Die Metazinnsäure muss ferner zur Zahl der wenig energischen Metallsäuren gezählt werden, die sich nur als Hydrat mit den Basen verbinden können und Salzgruppen bilden, die zur Existenz unumgänglich nothwendiges Wasser enthalten.

Metazinnsäure, die durch Glühen wasserfrei gemacht worden ist, hat alle Eigenschaften einer Säure verloren und ist in selbst concentrirten alkalischen Lösungen unlöslich geworden; sie wird von ätzenden Alkalien wohl angegriffen, diese letzteren verwandeln sie aber in Zinnsäure und erzeugen auf diese Weise krystallisirbare zinnsaure Salze. Später hoffe ich zeigen zu können, dass eine grosse Anzahl von Säuren, eben so wie die Zinnsäure, in zwei oder mehreren isomeren Zuständen vorkommen können, die sich von einander durch ihr Aequivalent und die Constitution ihrer Salze unterscheiden.

Hydratation der Zinnsäure und Metazinnsäure.

Die Hydrate der Metazinnsäure zeigen ein auffallendes Beispiel von der Veränderlichkeit der Hydrate und von der Anzahl von Verbindungen, die ein Oxyd mit Wasser bilden kann.

Die Analysen des Metazinnsäurehydrates, die ich früher angestellt hatte und durch meine jetzigen Untersuchungen bestätigt wurden, zeigen, dass dieses Hydrat, in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, durch die Formel:

$$Sn_5 O_{10}, 10HO$$

ausgedrückt werden muss. Dieses erste Hydrat ist durch seine vollständige Unlöslichkeit in Ammoniak charakterisirt.

Wird es unter der Luftpumpe getrocknet, so verliert es fünf Aequivalente Wasser und verwandelt sich in

$$Sn_5O_{10}, 5HO,$$

wie aus folgender Analyse hervorgeht:

Unter der Luftpumpe getrocknete	Metazinnsäure	0,637
	Wasser	0,072.

Daraus folgt 11,3 p. C. Wasser.

Drückt man dieses Hydrat durch die Formel:

$$Sn_5O_{10}, 5HO$$

aus, so giebt die Theorie 10,7 p. C. Wasser.

Dieses Hydrat, einige Stunden lang im Luftbade bei 130° getrocknet, verliert ein neues Aequivalent Wasser.

Erste Analyse.

Bei 130° getrocknete	Metazinnsäure	1,460
	Wasser	0,128.

Daraus folgt 8,8 p. C. Wasser.

Zweite Analyse.

Bei 130° getrocknete	Metazinnsäure	0,380
	Wasser	0,033.

Daraus folgt 8,7 p. C. Wasser.

Drückt man dieses Hydrat durch die Formel:

$$Sn_5O_{10}, 4HO$$

aus, so giebt die Theorie 8,7 p. C. Wasser.

Endlich kann die Metazinnsäure durch Trocknen bei 160° noch ein Aequivalent Wasser verlieren. Löst man eins der vorhergehenden Hydrate in einem Alkali auf und fällt die Auflösung mittelst einer Säure, so erhält man immer noch in Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure, die aber die Eigenthümlichkeit zeigt sich in Ammoniak aufzulösen.

Es scheint demnach, als wenn die Metazinnsäure mindestens fünf verschiedene Hydrate bilden könne.

Die unter der Luftpumpe getrocknete Metazinnsäure lässt sich als das constanteste Hydrat dieser Säure betrachten; die Zusammensetzung dieses Hydrates ist $Sn_5O_{10}, 5HO$.

Beim Behandeln dieses Hydrates mit Basen substituiren dieselben nur ein Aequivalent Wasser und bilden neutrale metazinnsaure Salze, die sich im Allgemeinen durch folgende Formel ausdrücken lassen:

$$Sn_5O_{10}, MO, 4HO.$$

Die aus einem krystallisirten zinnsauren Salze abgeschiedene und unter der Luftpumpe getrocknete Säure zeigte folgende Zusammensetzung:

Zinnsäure	0,578
Wasser	0,065.

Daraus folgt 11,2 p. C. Wasser.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$SnO_2, HO.$$

Zinnsäure und Metazinnsäure, unter der Luftpumpe getrocknet, haben demnach gleiche procentische Zusammensetzung.

Antimonsäure und antimonsaure Salze.

Vorstehende Thatsachen veranlassten mich, die Untersuchung der antimonsauren Salze, deren Geschichte noch gewisse Dunkelheiten zeigt, von Neuem vorzunehmen.

Aus meinen neuen Untersuchungen über die Antimonsäure geht hervor, dass diese Säure, ähnlich der Zinnsäure, unter zwei verschiedenen Zuständen vorkommen und zwei verschiedene Säuren bilden kann, welche mit Basen zwei Arten durch ihre sämmtlichen Eigenschaften abweichende Salze erzeugen.

Um alle Verwirrung zu vermeiden, habe ich diesen Säuren verschiedene Benennungen gegeben und nenne die eine derselben *Metaantimonsäure*, während ich für die andere den Namen *Antimonsäure* beibehalte.

Die Antimonsäure ist besonders von Berzelius untersucht worden; sie bildet mit Kali ein gummiartiges Neutralsalz und ein in Wasser fast unlösliches saures Salz; sie entsteht durch Glühen des Antimons mit salpetersaurem Kali.

Ich bestimmte die Menge des in dem Antimonsäurehydrate enthaltenen Wassers, indem ich die aus antimonsaurem Kali mittelst Salpetersäure gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrome getrocknete Säure analysirte.

Antimonsäure	0,439
Wasser	0,095.

Drückt man die Antimonsäure durch die Formel:

$$Sb_2O_5, 5HO$$

aus, so giebt die Theorie 21,0 p. C. Wasser.

In der Absicht, besonders diejenige Menge Wasser zu be-

stimmen, die das Salz nach dem Trocknen unter der Luftpumpe noch zurückhält, analysirte ich das gummiartige antimonsaure Kali.

Salz 0,772
Wasser 0,140.

Daraus folgen 18,1 p. C. Wasser.

Drückt man dieses Salz durch die Formel:

$$Sb_2O_5,\ KO,\ 5HO$$

aus, so giebt die Berechnung 17,2 p. C. Wasser.

Dieses antimonsaure Kali kann mit Wasser verschiedene Hydrate bilden.

Erhitzt man es mehrere Stunden lang bis auf 160°, so verliert es zwei Aequivalente Wasser und wird

$$Sb_2O_5,\ KO,\ 3HO.$$

Salz 0,666
Wasser 0,067.

Daraus folgen 10,0 p. C. Wasser.

Die Berechnung giebt 11,0 p. C. Wasser.

Durch Abgabe dieser beiden Aequivalente ist das antimonsaure Kali wesentlich verändert worden, es ist nun in kaltem Wasser absolut unlöslich und nimmt seine beiden Aequivalente erst durch fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser wieder auf.

Erhitzt man antimonsaures Kali zum Rothglühen, so wird es wasserfrei; in diesem Zustande ist es in kaltem Wasser völlig unlöslich, siedendes Wasser aber verwandelt es mit der Zeit in gummiartiges antimonsaures Kali:

$$Sb_2O_5,\ KO,\ 5HO.$$

Erhitzt man einen Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter, so erhält man einen weissen Körper, der zum grössten Theile neutrales wasserfreies antimonsaures Kali ist, das in Wasser unlöslich erscheint, sich aber nach langem Sieden mit Wasser fast vollständig löst.

Wenn ich hier die Verbindungen des antimonsauren Kali's mit Wasser hervorhebe, so geschieht es, weil diese Verbindungen sich in gewissen Beziehungen von den gewöhnlich durch die Salze erzeugten Hydraten unterscheiden.

Es würde, wie ich glaube, schwer fallen, andere Beispiele von Salzen anzuführen, die durch Abgabe ihres Hydratwassers

ihre Löslichkeit in Wasser verlieren und das Wasser nur durch längere Einwirkung von siedendem Wasser wieder aufnehmen.

Das Wasser scheint demnach von ganz besonderem Einflusse auf antimonsaures Kali zu sein.

Die Prüfung anderer antimonsaurer Salze bot keinen besondern Umstand dar, ich übergehe deshalb dieselben.

Ich analysirte antimonsaures Ammoniak, ein weisses, in Wasser vollkommen unlösliches Salz. Weiter unten werde ich die Resultate meiner Analyse anführen.

Metaantimonsäure.

Ich bezeichne mit diesem Namen die Säure, welche man durch Fällung aus dem Antimonchlorid mittelst Wasser erhält.

Diese Säure bildet sich ferner durch Glühen von antimonsaurem Kali mit überschüssigem Kali.

Ich betrachte die Metaantimonsäure als eine zweibasische Säure, welche mit den Basen zwei Arten von Salzen bildet; die Formeln derselben lassen sich im Allgemeinen folgendermaassen ausdrücken:

Neutrales metaantimonsaures Salz Sb_2O_5, 2MO,

saures metaantimonsaures Salz Sb_2O_5, MO, HO.

Die neutralen metaantimonsauren Salze sind nur bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Alkali beständig, beim Auflösen zersetzen sie sich in saure Salze.

Die sauren metaantimonsauren Salze Sb_2O_5, MO, HO haben dieselbe Zusammensetzung wie die Neutralsalze und unterscheiden sich von diesen letzteren nur durch ein Aequivalent Wasser; schon durch schwache Einflüsse verwandeln sich die metaantimonsauren Salze in antimonsaure. Diese Beziehung bildet wohl einen der wichtigsten Puncte in der Geschichte der Antimonsäure.

Lange Zeit suchte ich nach Charakteren, um durch dieselben einen scharfen Unterschied zwischen der Antimonsäure und der Metaantimonsäure zu finden; die erhaltenen Resultate sind auch nicht von der Art, wie ich sie wohl gewünscht hätte, weil die Metaantimonsäure selbst durch Wasser sich leicht in Antimonsäure umwandelt. Ich glaube jedoch gefunden zu haben, dass die Metaantimonsäure sich mit der Zeit in kaltem Ammoniak löst, während die Antimonsäure in diesem Alkali völlig unlöslich

ist. Die Metaantimonsäure scheint sich in den Säuren noch schneller als die Antimonsäure zu lösen. Die Metaantimonsäure ist in einer grossen Menge Wasser vollkommen löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Die Metaantimonsäure scheint weniger Hydratwasser als die Antimonsäure zu enthalten; sie lässt sich durch die Formel:

$$Sb_2O_5, 4HO$$

ausdrücken.

Säure 0,742
Wasser 0,127.

Daraus folgen 17,1 p. C. Wasser.

Durch die Berechnung erhält man 17,5 p. C. Wasser.

Die Kalisalze der Metaantimonsäure.

In dem ersten Theile dieser Untersuchung bestätigte ich die in meiner Abhandlung über die Metallsäuren angeführten Resultate.

Ich fand, wie ich schon früher bemerkte, dass Antimonsäure, mit einem grossen Ueberschuss an Kali erhitzt, neutrales metaantimonsaures Kali mit zwei Aequivalenten Base Sb_2O_5, $2KO$ bildet; dieses Salz hält sich nur bei Gegenwart einer grossen Menge überschüssigen Kali's, zersetzt sich aber unter Einfluss des Wassers und bildet das Salz Sb_2O_5, KO, $7HO$, das ich in meiner früheren Abhandlung *körniges antimonsaures Salz* nannte, jetzt aber mit dem Namen *saures metaantimonres Kali* bezeichne.

Ich bestimmte von Neuem die in diesem Salze enthaltene Wassermenge; die dabei erhaltenen Resultate bestätigen meine früheren Analysen:

Wasser 0,060
Salz 0,272.

Daraus folgen 22 p. C. Wasser.

Drückt man dieses Salz durch die Formel:

$$Sb_2O_5, KO, 7HO$$

aus, so giebt die Theorie 22,5 p. C. Wasser.

Obgleich das antimonsaure Kali Sb_2O_5, KO, $5HO$ dieselbe Zusammensetzung wie das saure metaantimonsaure Kali Sb_2O_5, KO, $7HO$ hat, oder vielmehr beide Salze sich nur durch zwei Aequivalente Wasser unterscheiden, so zeigen sie doch Eigen-

schaften, durch welche schwache Unterscheidungskennzeichen festgestellt werden.

Das eine ist gummiartig und nicht krystallisirbar, das andere körnig und krystallinisch. Antimonsaures Kali fällt Natronsalze nicht, während dieselben durch metaantimonsaures Kali sogleich gefällt werden; die Auflösung von antimonsaurem Kali wird durch Salmiak in weissen reichlichen Flocken gefällt, während eine Auflösung von metaantimonsaurem Kali durch Ammoniaksalze nicht getrübt wird.

Da beide Salze nur hinsichtlich des Wassers differiren, so ist es leicht, antimonsaures Salz in metaantimonsaures umzuwandeln und umgekehrt.

So verwandelt sich metaantimonsaures Kali, in Wasser gelöst, schnell in antimonsaures Kali, antimonsaures Kali hingegen verliert durch gelindes Trocknen zwei Aequivalente Wasser und geht in metaantimonsaures Kali über; wird aber dieses Salz zu lange Zeit getrocknet, so wird es in Wasser unlöslich und bildet das früher beschriebene antimonsaure Salz, dessen Formel ist:

$$Sb_2O_5, KO, 3HO.$$

Nach der Bekanntmachung meiner ersten Abhandlung über die antimonsauren Salze ist das metaantimonsaure Kali in den Laboratorien allgemein als Reagens auf Natronsalze angewendet worden. Da die Darstellung dieses Salzes einigen Chemikern viele Schwierigkeit verursacht zu haben scheint, so will ich die von mir gegenwärtig befolgte Darstellungsart anführen, nach welcher ich in einigen Stunden ein Kilogramm metaantimonsaures Kali erhalten kann.

Ich beginne damit, in einem irdenen Tiegel in der Rothglühhitze auf einen Theil Antimon vier Theile salpetersaures Kali einwirken zu lassen; es erzeugt sich wasserfreies unlösliches antimonsaures Kali; ich wasche dieses Salz mit kaltem Wasser, um das gewöhnlich beigemengte salpetrigsaure Kali und den überschüssigen Salpeter zu entfernen.

Ich koche die Masse zwei bis drei Stunden lang mit Wasser, um das antimonsaure Kali in gummiartiges und lösliches antimonsaures Salz umzuwandeln, und ersetze das verdampfende Wasser fortwährend. Durch das Sieden löst sich der grösste Theil des antimonsauren Salzes auf und es bleibt nur eine ge-

ringe Menge von zweifach-antimonsaurem Kali zurück, das ich durch Filtriren abscheide.

Die Auflösung des gummiartigen antimonsauren Kali's wird dann verdampft und während des Verdampfens einige Stückchen Aetzkali in die Flüssigkeit gebracht, so dass dieselbe sehr kaustisch ist; von Zeit zu Zeit versuche ich, ob einige Tropfen der Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gestehen. Wenn die Flüssigkeit zu krystallisiren beginnt, unterbreche ich das Abdampfen; das metaantimonsaure Kali setzt sich dann in reichlicher Menge ab; ich giesse die alkalische Flüssigkeit ab und lasse dann das Salz auf verglühten Porcellanplatten austrocknen.

Dieses Salz enthält stets überschüssiges Kali; ehe es als Reagens angewendet werden kann, muss es wiederholt gewaschen werden. Da sich das metaantimonsaure Kali in seiner Lösung in Wasser leicht zersetzt, so ist es besser, das Salz im trocknen Zustande aufzubewahren und es erst dann zu lösen, wenn ein Versuch angestellt werden soll.

Metaantimonsaures Kali kann angewendet werden, um die Gegenwart des Natrons in dem käuflichen Kali nachzuweisen.

Zu einem derartigen Versuche, der kaum zehn Minuten Zeit braucht, wiegt man von dem zu untersuchenden Kali etwas weniger als ein Gramm ab, löst diese Menge in einer kleinen Quantität Wasser und sättigt mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure; die Auflösung wird dann in einer Platin- oder Porcellanschale zur Trockne verdampft.

Das zurückbleibende Chlorkalium ist vollkommen neutral, es wird in etwas Wasser gelöst und mit einer Lösung von metaantimonsaurem Kali behandelt. Enthält das Kali 2—3 p. C. Natron, so entsteht der Niederschlag fast augenblicklich; bei geringerem Natrongehalt dauert es einige Zeit und es muss stark geschüttelt werden, um einen Niederschlag zu erzeugen.

Dieses Reagens ist äusserst empfindlich; synthetische Versuche zeigten mir, dass durch metaantimonsaures Kali noch ein halbes Procent kohlensaures Natron in der käuflichen Pottasche nachgewiesen werden konnte.

G.

Metaantimonsaures Ammoniak.

Dieses Salz ist bis jetzt noch von keinem Chemiker beschrieben worden.

Ich stellte das metaantimonsaure Ammoniak durch Fällen von reinem Antimonchlorid mittelst einer grossen Menge Wasser dar, um Metaantimonsäurehydrat zu erhalten, und liess diese Säure mehrere Wochen lang in starker Ammoniakflüssigkeit stehen.

Die Metaantimonsäure löst sich allmählig in dem Ammoniak und erzeugt ein metaantimonsaures Salz, das zwei Aequivalente Ammoniak auf ein Aequivalent Säure enthält und dem zweibasischen Kalisalze Sb_2O_5, 2KO entspricht.

Metaantimonsaures Ammoniak scheint schwierig isolirbar zu sein; giesst man aber zu einer wässrigen Lösung einige Tropfen Alkohol, so sieht man ein krystallinisches Salz sich abscheiden, das ein Aequivalent Säure auf ein Aequivalent Base enthält und dem sauren metaantimonsauren Kali entspricht.

Dieses Salz gab mir bei der Analyse folgende Zahlen:

Bestimmung der Antimonsäure.

Salz	0,386
Antimonsäure	0,263.

Daraus folgen 68,1 p. C. Antimonsäure.

Bestimmung des Stickstoffs.

Salz	0,500
Stickstoff	0,027.

Daraus folgen 5,4 p. C. Stickstoff.

Bestimmung des Wasserstoffs.

Salz	0,266
Wasserstoff	0,104.

Daraus folgen 4,3 p. C. Wasserstoff.

Drückt man das metaantimonsaure Ammoniak durch die Formel:

$$Sb_2O_5, NH_3, HO, 6HO$$

aus, so giebt die Berechnung 5,6 p. C. Stickstoff, 68,2 p. C. Antimonsäure und 4,0 p. C. Wasserstoff.

Dieses Salz enthält also ein Aequivalent Wasser weniger als das metaantimonsaure Kali Sb_2O_5, KO, 7HO. Diese theilweise

Entwässerung rührt wahrscheinlich vom Alkohol her, der zum Fällen des Ammoniaksalzes angewendet wurde.

Das metaantimonsaure Ammoniak kann zum Erkennen der Natronsalze dienen; es fällt das Natron aus seiner Lösung eben so leicht als das metaantimonsaure Kali.

Ich habe vorher bemerkt, dass antimonsaures Kali durch Abgabe seines Hydratwassers vollständig seine Auflöslichkeit in Wasser verlieren kann. Das metaantimonsaure Ammoniak erleidet eine ähnliche Umwandlung und kann auch fast unlöslich werden, indem es einen Theil seines Wassers verliert.

Es ist hinreichend, die Temperatur nur sehr wenig zu erhöhen, um es partiell zu entwässern und in unlösliches antimonsaures Salz umzuwandeln.

Wenn man dieses Salz mit Wasser sieden lässt, so verliert es sein krystallinisches Aussehn und verwandelt sich in ein weisses, aus unlöslichem antimonsaurem Ammoniak bestehendes Pulver; in diesem Falle verliert es keine Spur Ammoniak.

Löst man Antimonsäure oder Metaantimonsäure in Ammoniak in der Wärme auf, so erhält man stets unlösliches antimonsaures Ammoniak, das sich beim Erkalten absetzt; krystallinisches metaantimonsaures Ammoniak kann nur durch Digestion von Metaantimonsäure in Ammoniak in der Kälte erhalten werden und selbst hierbei kommt es zuweilen vor, dass ein grosser Theil des metaantimonsauren Salzes sich in amorphes antimonsaures Ammoniak umwandelt. Diese Entwässerung schien mir hauptsächlich bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniak vor sich zu gehen.

Saures metaantimonsaures Ammoniak zeigt die Eigenthümlichkeit, sich bei gewöhnlicher Temperatur in unlösliches antimonsaures Salz umzuwandeln; alle Proben von metaantimonsaurem Ammoniak sah ich auf diese Weise sich zersetzen.

Krystallinisches und völlig trockenes metaantimonsaures Ammoniak war in gut verstopften Gefässen eingeschlossen; nach Verlauf einiger Tage erschienen die Krystalle etwas feucht und mehlartig; sie waren in Wasser vollkommen unlöslich und fanden sich in antimonsaures Salz umgewandelt.

Unlösliches antimonsaures Ammoniak, unter der Luftpumpe getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

Bestimmung der Antimonsäure.

Salz	0,562
Antimonsäure	0,416.

Daraus folgen 74,0 p. C. Säure.

Stickstoffbestimmung.

Salz	0,969
Stickstoff	0,0541.

Daraus folgen 5,5 p. C. Stickstoff.

Drückt man dieses Ammoniaksalz durch die Formel:

$$Sb_2O_5,\ NH_3,\ HO,\ 4HO,$$

aus, so giebt die Berechnung 73,3 p. C. Antimonsäure und 6 p. C. Stickstoff.

Dieses Salz unterscheidet sich demnach von dem metaantimonsauren Ammoniak durch zwei Aequivalente Wasser.

Dieses war es, was aus meiner Untersuchung der antimonsauren Salze hervorgeht; die in der vorstehenden Abhandlung angeführten Thatsachen zeigen deutlich, dass es zwei Antimonsäuren giebt, die verschiedene Mengen von Basen bedürfen, um Neutralsalze zu bilden.

Die zweifach-metaantimonsauren Salze sind mit den neutralen antimonsauren Salzen isomer; beide Classen von Salzen unterscheiden sich leicht dadurch, dass die erste derselben Natronsalze fällt, die zweite aber nicht.

Schlüsse.

Die in dieser Abhandlung über die Hydrate angeführten Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Es ist in den meisten Fällen nicht das Wasser, welches den Säuren ihren Säurecharakter ertheilt, denn es giebt eine grosse Anzahl von Säuren, die wasserfrei gemacht werden können, ohne die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden und aus ihren Salzverbindungen weniger starke Säuren auszutreiben, zu verlieren.

2. Mehrere Hydrate, wie z. B. das Hydrat des Zinnoxyduls, Kupferoxydes, Chromoxydes, die als schwache Säuren betrachtet werden können, verdanken ihre saure Eigenschaft nur dem darin enthaltenen Wasser. Durch Verlust ihres Verbindungswassers werden sie in den Alkalien unlöslich. Es ist unmöglich, Verbin-

dungen dieser Hydrate mit Basen zu isoliren, weil das Wasser, welchem das Hydrat seine Acidität verdankt, während des Abdampfens des Salzes ausgeschieden wird und sich dann das Oxyd im wasserfreien Zustande abscheidet.

3. Die zweite Oxydationsstufe des Zinns zeigt das merkwürdige Beispiel, dass ein Oxyd zwei Säuren bilden kann, die sich nicht nur durch ihre Eigenschaften, sondern auch durch ihr Aequivalent unterscheiden.

Die eine dieser Säuren, die Zinnsäure, hat die Formel:

$$SnO_2, HO;$$

ihre Salze werden durch die Formel SnO_2, MO ausgedrückt; die Metazinnsäure hat die Zusammensetzung:

$$Sn_5O_{10}, 10HO.$$

Diese Säure geht im leeren Raume über in $Sn_5O_{10}, 5HO$ und durch Trocknen bei 130° in $Sn_5O_{10}, 4HO$.

Die neutralen metazinnsauren Salze des Kali's und Natrons werden ausgedrückt durch die Formeln:

$$Sn_5O_{10}, KO, 4HO \text{ und } Sn_5O_{10}, NaO, 4HO.$$

Verliert ein metazinnsaures Salz sein Hydratwasser, so verliert auch die Metazinnsäure alle Eigenschaften einer Säure und trennt sich von der mit ihr verbundenen Base.

Die Metazinnsäure unterscheidet sich also von der Zinnsäure nicht nur durch ihr Aequivalent, sondern auch durch die Eigenschaft, mit Basen Salze zu bilden, die ohne Wasser nicht bestehen können.

Die Metazinnsäure gehört demnach zur Classe der Säuren, die ihre Eigenschaften als Säure nur ihrem Hydratwasser verdanken.

4. Die zweite Oxydationsstufe des Antimons kann zwei verschiedene Säuren bilden; die eine derselben ist die Antimonsäure, welche mit Basen Neutralsalze von der Formel

$$Sb_2O_5, MO$$

giebt. Die andere Säure, welcher ich den Namen *Metaantimonsäure* gab, bildet mit Basen zwei Classen von Salzen, die folgende Formeln haben:

$$Sb_2O_5, 2MO \text{ und } Sb_2O_5, MO, HO.$$

Die metaantimonsauren Salze sind besonders durch die Eigenschaft charakterisirt, Natronsalze aus ihren Lösungen zu

fällen, während die antimonsauren Salze diese Eigenschaft nicht haben.

Die antimonsauren Salze können sich unter dem Einflusse von überschüssigem Alkali in metaantimonsaure Salze umwandeln.

5. Das Wasser ist auf die Eigenschaften der antimon- und metaantimonsauren Salze von grossem Einfluss; je nach seiner Menge macht es diese Salze löslich oder unlöslich.

6. Das Wasser scheint auch auf die basischen Eigenschaften gewisser Metalloxyde von Einfluss zu sein; so löst sich Kupferoxydulhydrat in allen Säuren und bildet Kupferoxydulsalze, während wasserfreies Kupferoxydul die Eigenschaft verloren hat, sich mit Säuren direct zu verbinden. Die Säuren zersetzen es bekanntlich in metallisches Kupfer und Kupferoxyd.

XXVI.

Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine der Vogesen.

Von

A. Delesse.

(Im Auszuge übersetzt von C. Rammelsberg.)

(Fortsetzung der Abhandlung Bd. XLIII, S. 417.)

Porphyr von Ternuay.

Die Mehrzahl der Geognosten, welche über die Vogesen geschrieben haben, betrachten diess Gestein als eine Abänderung des Porphyrs von Belfahy, Andere haben es einen Uebergangsporphyr, selbst Diorit genannt, und nur Cordier hat dasselbe mit einem besonderen Namen, *Ophitone,* bezeichnet.

Der Porphyr von Ternuay ist sehr entwickelt auf dem Wege von Ternuay nach Belonchamp, eben so bei der alten Sägemühle

von Raddon am Fusse des Berges Vanne, in la Fresse, in der Umgebung von Mélisey, wo er eine Unzahl kleiner Erhöhungen bildet, gleich Inseln in dem erratischen Terrain; bei Rovillers-Haut, in dem Thale von Saint Bresson, am rechten Ende des Teiches von Chagey u. s. w.

Der *Feldspath*, welcher die Grundmasse bildet, hat immer eine angenehm grüne, bisweilen helle, selbst leicht bläuliche Färbung und einen eigenen Fettglanz. Durch Einwirkung der Atmosphäre erlangt er eine lebhaft rothe Farbe und liefert dann einen gelblichen, zuletzt weissen Porcellanthon, obwohl diese Umwandlung nur eine sehr oberflächliche ist. Merkwürdig, dass die Feldspäthe, welche der Kaolinbildung widerstehen, die an Kieselsäure ärmsten und zugleich die von Säuren am meisten angreifbaren sind, während Orthoklas, Albit, Andesin u. s. w., die reich an Kieselsäure sind und den Angriffen der Säuren widerstehen, leicht verwittern und man doch im Grunde das Gegentheil vermuthen sollte*). Allein man muss auf die Verschiedenheit der Umstände Rücksicht nehmen und bedenken, dass die Zeit ein nothwendiges Element und für die Lösung der Frage vielleicht das erste ist.

Das spec. Gew. dieses Feldspaths ist 2,771, mithin noch etwas grösser als das des Anorthits und des Labradors im Allgemeinen, obwohl geringer als das derjenigen Varietät, welche die Grundmasse des antiken grünen Porphyrs bildet. Durch's Glühen vermindert es sich auf 2,709, d. h. um 2,24 p. C.

Wenn auch stets krystallinisch, zeigt dieser Feldspath doch selten deutliche Krystalle, die dann 1 bis 2, höchstens 5 Centimeter im Durchmesser haben. Eine äusserst feine Streifung deutet auf Zwillingsbildung, eine ziemlich leichte Spaltbarkeit lässt sich parallel der Ebene der Streifen beobachten, wie beim Albit und Labrador, eine zweite senkrecht auf der Drehungsaxe des Zwillings, und beide sind um so vollkommener, je grobkörniger das Gestein und je blasser der Feldspath ist.

Vor dem Löthrohre schmilzt er unter Aufwallen zu einem weissen blasigen Glase; seine Schmelzbarkeit ist die des Labra-

*) Der Grund, weshalb die kieselsäurearmsten Feldspathe, also z. B. Labrador und Anorthit, keinen Kaolin bilden, scheint mir ein viel einfacherer zu sein. Sie enthalten kein Kali als wesentlichen Bestandtheil.
Der Uebersetzer.

dors oder noch etwas grösser. Im Kolben giebt er Wasser und färbt sich röthlich. Mit den Flüssen zeigt er die Reactionen von Kieselsäure und Mangan.

Gepulvert, wird er von Chlorwasserstoffsäure leichter als Labrador angegriffen; er schwillt dabei an und färbt sich bisweilen himmelblau, wenn die Säure etwa ein Drittel aufgelöst hat. Zur vollständigen Zersetzung ist aber äusserst feines Pulver nöthig; auch darf er nicht zuvor geglüht sein. Jedenfalls erreicht man sie, besonders bei Anwendung von Schwefelsäure.

Ich habe *a*) Krystalle aus einem erratischen Block von Haut-Rovillers untersucht, so wie *b*) krystallinische feldspathartige Partien aus dem Porphyr von Ternuay, letztere jedoch nur unvollständig.

	a.		Sauerstoff.	b.
Kieselsäure	49,32		25,62	48,92
Thonerde	30,07	14,04	14,26	32,00
Eisenoxyd	0,70	0,22		1,50
Manganoxydul	0,60	0,13		—
Kalkerde	4,25	1,19	4,09	4,61
Talkerde	1,96	0,78		—
Natron	4,85	1,24		—
Kali	4,45	0,75		—
Wasser	3,15		2,80	—
	99,35.			

Das Wasser befindet sich in chemischer Verbindung in dem Feldspath; seine Gegenwart in einem plutonischen Gestein wird durch hinreichend hohen Druck erklärlich und ist nicht weniger ausserordentlich als die der Alkalien, da wir doch wissen, dass deren Hydrate selbst in einer geringeren Hitze als der zum Schmelzen dieser Gesteine erforderlichen flüchtig sind. Dieser Wassergehalt ertheilt dem Feldspath gewisse charakteristische Eigenschaften, zunächst Fettglanz und einen wachsähnlichen Bruch, grösseres spec. Gewicht und eine um so schönere grüne Farbe, je grösser es ist.

Bekanntlich haben die ein- und eingliedrigen Feldspäthe, der analysirte gleichwie Anorthit, Labrador, Andesin, Oligoklas und Albit, dieselbe Form und dieselben Winkel (? R.); sie unterscheiden sich nur durch eine ungleich leichte Spaltbarkeit (? R.); sie sind folglich isomorph. Da isomorphe Mineralien sich durch dieselbe Formel darstellen lassen, so sollte es auch bei diesen Feldspäthen der Fall sein, obwohl bis jetzt die Gesetze polymerisomorpher Basen noch nicht hinlänglich bekannt sind, um diess

zu thun. Es lässt sich nur bemerken, dass die zur Sättigung der Basen eines Feldspaths nöthigen Mengen Kieselsäure mit der Stärke dieser Basen variiren, dergestalt, dass die Feldspäthe mit schwächeren Basen, wie der Anorthit, der untersuchte Feldspath und der Labrador, arm an Kieselsäure und reich an Thonerde sind, während das Umgekehrte bei den alkalireichen stattfindet.

Wenn man Scheerer's Hypothese von der Substitution des Wassers als Basis annimmt, so gelangt man zu Resultaten, deren Einfachheit als Bestätigung dieser Hypothese betrachtet werden muss. Denn in der That zeigen die mitgetheilten Analysen, dass sich die Sauerstoffmengen fast genau = 1 : 3 : 5 verhalten. Bis jetzt kennt man keinen Feldspath dieser Art, so dass das Mineral von Ternuay eine neue Mineralspecies bildet, welche eine Lücke in der Reihe der Feldspäthe ausfüllt und welche man *Vosgit* oder Vogesenfeldspath nennen könnte. Von den bekannten kann nur der Saussurit damit verglichen werden, der aber doch wesentlich davon verschieden ist.

Verglichen mit dem Anorthit und Labrador, ist die Zusammensetzung:

	Sauerstoff von $\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si}$.	Formel.
Labrador	1 : 3 : 6	$3\,(\dot{R})\,\ddot{Si} + 3\,\ddot{R}\,\ddot{Si}$
Vosgit	1 : 3 : 5	$3\,(\dot{R})\,\ddot{Si} + \ddot{R}_2\,\ddot{Si}_2$
Anorthit	1 : 3 : 4	$3\,\dot{R}\,\ddot{Si} + \ddot{R}\,\ddot{Si}$.

Die Basen $\dot{R}$ in dem Vosgit des Porphyrs von Ternuay stehen unter sich in dem Verhältniss $\dot{K} : 2\,\dot{Na} : \dot{Mg} : \frac{1}{2}\,\dot{Ca} : 4\,\dot{H}$*).

Augit. Dieser zweite Gemengtheil hat eine bouteillengrüne oder spargelgrüne Farbe, die zuweilen ganz blass wird, während der Augit der Melaphyre gewöhnlich schwärzlich-grün erscheint. Wenn er sich durch den Einfluss der Atmosphäre zersetzt, was leichter als beim Vosgit der Fall ist, nimmt er eine röthlichbraune Färbung an. Sein spec. Gew. ist = 3,135, seine Härte ungefähr 5,5. Er ist stets krystallinisch und die Krystalle oft mehrere Centimeter lang; sie sind an beiden Enden ausgebildet

*) S. die Anmerkung am Schluss dieses Aufsatzes.

und erscheinen ganz so wie die Augite der Basalte und Melaphyre.

Vor dem Löthrohr schmilzt er, jedoch schwierig, zu einer schwarzen Schlacke; im Kolben giebt er Wasser.

Das Mittel von zwei Analysen war:

			Sauerstoff.	
Kieselsäure	49,00		25,45	27,03
Thonerde	5,08	2,37. 2 =	1,58	
Kalkerde	18,78		5,27	13,26
Talkerde	15,95		6,35	
Eisenoxydul	7,19		1,64	
Manganoxydul	Spur		—	
Wasser	2,26		—	2,01
	98,26.			

Es ist sehr merkwürdig, dass dieser Augit gebundenes Wasser enthält, von dem ich in den krystallinischen Partien aus dem Porphyr von Ternuay, die nicht ganz rein waren, bis zu 2,75 p. C. gefunden habe. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses *hellgrünen* Augits und des aus neueren Laven, so sieht man, dass die helle Farbe von dem Wassergehalt und der geringeren Menge Eisen herrührt*). Uebrigens steht er dem aus der Eifel (untersucht von Kudernatsch) sehr nahe und seine Formel ist: $(\dot{R})_3 (\ddot{S}i)_2$, worin $(\dot{R}) = 4\dot{M}g + 1\frac{3}{4}\dot{C}a + \dot{F}e + \frac{5}{4}\dot{H}$, $(\ddot{S}i) = \frac{20}{11}\ddot{S}i + \frac{9}{11}\ddot{A}l$ ist.

Ausser dem Vosgit und dem spargelgrünen Augit, als wesentlichen Gemengtheilen, kommen in dem Porphyr von Ternuay noch zufällig und in geringer Menge *Schwefelkies* und *Magneteisen* vor. Wie in den früher beschriebenen Porphyren, trifft man in Höhlungen oder kleinen Gängen pistaziengrünen *Epidot, Quarz, Chalcedon,* eisenhaltigen *Chlorit* und einen rothen blättrigen *Zeolith* an, welcher leicht verwittert und wahrscheinlich Heulandit ist. Zuweilen bemerkt man Glimmerblättchen in der Grundmasse, doch nur da, wo benachbarte Gesteine den Porphyr verändert zu haben scheinen; desgleichen Spuren von Diallag und verschiedenen Feldspäthen, Oligoklas oder Andesin, an den Grenzen des Gesteins.

*) Ehe man dieses Wasser in Rechnung zieht, ist billig die Frage, worin der 1¼ p. C. betragende Verlust besteht? Wahrscheinlich in Basen, die alsdann vollkommen das Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 zur Folge haben möchten, ohne dass man anzunehmen brauchte, das Wasser spiele hier die Rolle einer Basis. Der Uebersetzer.

Dichte Masse des Gesteins. So lange der Porphyr von Ternuay wohl charakterisirt ist, besteht er allein aus Vosgit und Augit, welche sehr scharf gesondert und krystallinisch sind. Diese Abänderung betrachte ich als den Typus des Gesteins. Werden die Krystalle mikroskopisch, so erscheint das Ganze gleichmässig grün und enthält nur hie und da sehr grosse und ausgebildete Augitkrystalle, wie z. B. die Spilite nahe der Brücke von Belonchamp, auf dem Wege von la Fresse nach la Chevestraye u. s. w., oder die Porphyrbreccie zwischen Mélisey und Belonchamp.

Die Dichtigkeit der Masse wurde bestimmt, indem eine grössere Quantität zerstossen und gemengt wurde.

Porphyr von Ternuay (Typus, analysirt) = 2,857; derselbe mit grössern Krystallen (analysirt) = 2,833.

Bei anderen dunkleren Varietäten wurden grössere Werthe als diese gefunden, z. B. bei einer von Mélisey 2,885.

Der Glühverlust wurde bei folgenden bestimmt:

1) Porphyr mit grossen Feldspathkrystallen, vom Raddon bei Belonchamp. 2) P. mit Augit und Vosgit und etwas Andesin, vom rechten Ufer des Teiches von Chagey. 3) P., in welchem man nach dem Glühen Glimmerblättchen entdeckt und welcher mikroskopische Blasenräume mit rothem Zeolith enthält; die Feldspathkrystalle wenig durchscheinend; am Wege von la Fresse nach dem Felsen von Plainet. 4) Varietät von 2 mit Vosgit, durch Verwitterung röthlich gefärbt. 5) Desgleichen. 6) Desgleichen mit grossen spargelgrünen Augitkrystallen. 7) Grundmasse vom Spilit desselben Porphyrs, reich an Augit; von einem losen Block zwischen Mélisey und Ternuay. 8) Varietät von 3, von dem Abhang des Recey bei la Fresse.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
3,02	3,17	3,25	3,41	3,45	3,50	3,57	4,06.

Einen so nahe übereinstimmenden Wassergehalt sollte man bei dem verschiedenen Aussehen dieser Varietäten nicht erwarten; die geringe Menge des Zeoliths hat darauf kaum einen Einfluss. Durch's Glühen nehmen sie eine hellröthlich-braune Farbe an und lassen ihre Structur deutlich erkennen. Der Temperatur eines Glasofens ausgesetzt, geben sie eine bräunlich-schwarze strahlige, vollkommen krystallinische Masse, im Kohlentiegel aber blos ein bouteillengrünes Glas.

In dem Porphyr von Ternuay kann man die relative Menge von Feldspath und Augit auf mehrfache Art bestimmen. Die Vergleichung der Dichtigkeiten giebt in der That die schon benutzte Formel $D = m S + n F$, in welcher m und n die Volumverhältnisse von Augit und Feldspath in der Einheit des Gesteinvolumens darstellen, so dass $m + n = 1$.

Man hat also:

$$m = \frac{D - F}{S - F}; \quad n = \frac{S - D}{S - F}.$$

Wenn man durch m', n' die Gewichtsproportionen in der Gewichtseinheit bezeichnet, so hat man auch $m' + n' = 1$, und es werden diese beiden Grössen sich aus m und n ergeben, indem man jede der letzteren mit dem Quotienten aus der Dichtigkeit des betreffenden Minerals in die des Gesteins multiplicirt.

Wenn man das specifische Gewicht des letzteren zu 2,857 und 2,833 nimmt, S durch 3,135, das specifische Gewicht des Augits, und F durch 2,771, das des Vosgits, ersetzt, so hat man:

	Volumen.	Gewicht.
1) D = 2,857	m = 0,24	m' = 0,26
	n = 0,76	n' = 0,74
2) D = 2,833	m = 0,17	m' = 0,19
	n = 0,83	n' = 0,81.

Es enthält folglich der Porphyr von Ternuay, der am besten charakterisirt und am reichsten an Feldspath ist, etwa 75—80 p. C. seines Volumens oder Gewichts an Vosgit.

Mit Rücksicht auf die Farbe des Gesteins können diese Zahlen als zu hoch erscheinen. Allein man kann sie durch das Verhältniss der Wassermenge in 1 Gewichtstheil des Gesteins und dem der beiden Gemengtheile controliren, oder auch durch die Mengen von Kalkerde, von Alkali oder einer anderen bestimmten Substanz der Masse des Porphyrs. Ich habe dadurch stets nahe dieselben Zahlen erhalten.

In gewissen Abänderungen, besonders in den Spiliten und Breccien, ist die Menge des Feldspaths weit geringer.

Nach diesen Bestimmungen lässt sich nun die Zusammensetzung des Gesteins im Ganzen leicht berechnen, welche man für die oben mit 1) und 2) bezeichneten Varietäten findet:

1.

26 Augit		74 Vosgit.	
Kieselsäure	12,7 +	36,5 =	49,2
Thonerde	1,3 +	22,3 =	23,6
Eisenoxyd	1,9 +	0,5 =	2,4
Manganoxydul	—	0,4 =	0,4
Talkerde	4,2 +	1,5 =	5,7
Kalkerde	4,9 +	3,2 =	8,1
Natron	—	3,6 =	3,6
Kali	—	3,3 =	3,3
Wasser	0,6 +	2,4 =	3,0
			99,3.

2.

19 Augit		81 Vosgit.	
Kieselsäure	9,3 +	39,9 =	49,2
Thonerde	1,0 +	24,4 =	25,4
Eisenoxyd	1,4 +	0,6 =	2,0
Manganoxydul	—	0,5 =	0,5
Talkerde	3,0 +	1,6 =	4,6
Kalkerde	3,6 +	3,5 =	7,1
Natron	—	3,9 =	3,9
Kali	—	3,7 =	3,7
Wasser	0,4 +	2,6 =	3,0
			99,4.

Aus den Analysen hatte sich ergeben, dass der Kieselsäuregehalt des Augits und des Feldspaths gleich ist, so dass er folglich auch dem der Masse des Gesteins gleich kommt, wie die eben mitgetheilte Uebersicht darthut. Ich habe dieselbe Thatsache bereits bei den Melaphyrén zu begründen gesucht, bei denen die Kieselsäure der Grundmasse fast genau eben so gross wie die des Labradors ist, welcher darin einzelne Krystalle bildet, und ich werde später Gelegenheit haben, diese Thatsache auf eine ganze Reihe von Porphyren auszudehnen.

Da der Porphyr aus einem Gemenge von Augit und Vosgit besteht, so folgt aus der Zusammensetzung dieser beiden, dass die Masse des Gesteins, im Vergleich zu der des feldspathigen Gemengtheils, reicher an Eisenoxydul, Kalk- und Talkerde sein wird, welche die Basen des Augits bilden, und umgekehrt ärmer an Thonerde und Alkali, was sich gleichfalls aus der oben gegebenen Uebersicht ersehen lässt.

Man kann dem zufolge sagen: Der wohl charakterisirte Porphyr von Ternuay enthält eine Quantität Kieselsäure, welche gleich ist derjenigen des Feldspaths und des Augits, welche seine Gemengtheile sind. Er enthält weniger Thonerde und Alkali und im Allgemeinen weniger Wasser als sein Feldspath, und im Gegentheil mehr Eisenoxydul, Kalk- und Talkerde.

Metamorphismus durch den Porphyr. Da, wo der P. von Ternuay den Uebergangsschiefer durchbrochen hat, ist dieser wesentlich verändert. Ich habe vier Proben dieses metamorphosirten Schiefers gesammelt, indem ich dabei von der Grenze beider Gesteine in gerader Linie abwärts ging.

1) Ziemlich dunkelgrün, mit kleinen grünlichen Puncten von Vosgit.

2) Graugrün; die Schieferblättchen sind durch ein feldspathiges Cäment an einander geschmolzen, obwohl man die schiefrige Structur noch bemerken kann.

3) Hellgrün, sehr deutlich schiefrig; dem Schiefer näher als dem Porphyr stehend.

4) Der Uebergangsschiefer selbst, von grauer Farbe, in drei Meter Entfernung von der ersten Probe genommen.

	1.	2.	3.	4.
Spec. Gewicht	2,852	2,764	2,752	2,743
Kieselsäure	52,7	60,8	62,7	60,0
Thonerde, Eisenoxyd (und ein Thl. Talkerde)	34,0	29,6	26,0	30,3
Kalkerde	2,4	0,5	0,8	0,5
Talkerde, Alkali*)	7,5	4,2	6,0	4,2
Wasser	3,4	4,9	4,5	5,0.

Es wird also in dem Maasse, als das Gestein sich dem Schiefer nähert, die Dichtigkeit geringer, der Gehalt an Wasser und Kieselsäure grösser, während der Kalk zurücktritt, Resultate, die mit den Analysen des Porphyrs gleichwie der Uebergangsschiefer (Thonschiefer) im Einklang stehen.

Wenn nun auch der Porphyr erst später in den Schiefer eingedrungen ist und diesen verändert hat, so mag er auch andererseits selbst durch ihn verändert worden sein, da sich Schiefermasse in dem flüssigen Porphyr auflösen konnte. Allein dessenungeachtet scheint diess Letztere nicht stattgefunden zu haben, da Erfahrungen in Glashütten gezeigt haben, dass die Häfen, aus Kieselsäure und Thonerdesilicaten bestehend, wie die, welche die Hauptmasse der Schiefer bilden, sich schwierig in dem geschmolzenen Silicat auflösen und dass sie tagelang geschmolzenen Porphyr enthalten können, ohne merklich angegriffen zu werden. Das Eindringen von Phorphyrmasse ist vorzugsweise durch die vermehrte Dichtigkeit und die Entwickelung der Feld-

*) = Verlust.

spathkrystalle im Schiefer erwiesen. Dieser Feldspath ist derselbe, welcher die Basis des Porphyrs bildet, der Vosgit.

Der Porphyr von Ternuay wird in den Schleifereien des Hrn. Varel zu Servance und des Hrn. Colin bei Epinal verarbeitet. Er nimmt eine sehr schöne Politur an, und die Farbe seiner Gemengtheile macht eine sehr gute Wirkung.

Obwohl er kaum irgend wo sonst noch in den Vogesen angetroffen wird, so habe ich doch seinen Feldspath, den Vosgit, mehrfach beobachtet; so z. B. in einem Gestein vom Ochsenkopf (Fichtelgebirge), und einen von Hrn. Robert von Spitzbergen mitgebrachten, in welchem der grüne Augit durch Diallag, wie es scheint, ersetzt ist.

Anmerkung.

Herr Delesse hat im Vorstehenden den Feldspath des Porphyrs von Ternuay für eine neue besondere Art erklärt und ihn *Vosgit* zu nennen vorgeschlagen. Er hat diess in Folge einer einzigen vollständigen Analyse gethan und betrachtet die 3 p. C. Wasser als chemisch gebunden, indem er sie, einer beliebten geologischen Hypothese gemäss, als Folge des höheren Drucks bei dem Krystallisiren der Substanz ansieht. Allein diess ist nichts als eine Hypothese, die von keiner Thatsache unterstützt wird. Indem er sich darauf beruft, dass ja auch die Gegenwart der Alkalien in plutonischen Gesteinen nicht minder auffallend sei, da deren Hydrate in starker Hitze flüchtig seien, ha er, wie uns dünkt, vergessen, dass doch zwischen der Flüchtig keit der letzteren und des Wassers ein grosser Unterschied is dass ferner wohl die Hydrate von Kali und Natron, nicht ab diese selbst, flüchtig sind, dass sie am allerwenigsten da, v sie nicht frei, sondern bei Gegenwart von Kieselsäure, als Silic auftreten, flüchtig sein können, während das Wasser aus all seinen Verbindungen durch Hitze abgeschieden wird. Der V fasser legt Scheerer's Hypothese zum Grunde, die Ders aber ursprünglich nur auf *Talkerde* und Wasser bezogen

und die nun hier ziemlich willkührlich auch auf Kali, Natron und Kalk Anwendung finden soll. Er findet dann das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R}$, $\ddot{R}$ und $\ddot{Si} = 1 : 3 : 5$ und leitet daraus für den Vosgit die Formel $3\,(\dot{R})\,\ddot{Si} + \ddot{R}\,\ddot{Si}_2$ ab. Indessen entspricht die Analyse a diesem Verhältniss nicht ganz, in sofern sie, wenn man $\dot{R} = 3\,\ddot{R}$ nimmt, die Zahlen $1 : 2{,}44 : 5{,}10$ giebt, so dass es an Thonerde doch nicht unbeträchtlich fehlt. Sehen wir von dem Wasser ab, so ist das Sauerstoffverhältniss $= 1 : 3{,}5 : 6{,}26 = 1{,}9 : 6{,}7 : 12$, während es beim Labrador $= 2 : 6 : 12$ ist.

Unserer Ansicht nach hat man es hier mit einem durch Einwirkung des Wassers schon etwas veränderten *Labrador* zu thun, welchem ein Theil der Basen $\dot{R}$ und der Säure entzogen ist, wodurch natürlich der Thonerdegehalt vergrössert erscheint. Wasser ist dafür aufgenommen, und diess mag sich theilweise wohl in chemischer Verbindung, d. h. als Thonerdehydrosilicat befinden. In Betreff des grösseren Kali- und geringern Kalkgehalts, verglichen mit anderen Labradoren, stimmt die fragliche Abänderung ganz mit dem von Herrn Delesse selbst für Labrador erklärten Feldspath aus dem Porphyr von Belfahy überein. Vergessen darf man überdiess nie, dass ein Bestandtheil einer Gebirgsart wohl selten so reine und scharfe Resultate bei der Analyse geben kann, dass eine einzige Analyse zu seiner Feststellung hinreichte.

Es ist daher nach unserer Ueberzeugung der Feldspath des Porphyrs von Ternuay auch nichts Anderes als *Labrador*.

C. Rammelsberg.

XXVII.

Ueber die Photographie auf Glas.

Von

Niépce de Saint-Victor.

(Compt. rend. XXVII.)

In der Abhandlung, welche ich im vergangenen October der Academie vorlegte*), habe ich veröffentlicht, was ich bis dahin über diesen Gegenstand gearbeitet hatte. Jetzt will ich die neuen Resultate, welche ich erhalten habe, hinzufügen.

Die Proben, welche ich vorlege, sind nur erst Darstellungen von Kupferstichen und Bauwerken nach der Natur, indem die Länge der Operation mir nicht erlaubt hat, ein Portrait bei alleiniger Anwendung von Eiweiss darzustellen. Ich habe indess Proben von Landschaftsgemälden erhalten, in 80—90 Secunden im Schatten; dabei kann man, freilich auf Kosten der Reinheit der Züge, die Operation dadurch beschleunigen, dass man dem Eiweiss Tapioka beimischt.

Ich habe in meiner Abhandlung zwei zur Photographie auf Glas sich eignende Substanzen bezeichnet: die Stärke und das Eiweiss. Zwar habe ich die Mittel angegeben, die Stärke zu präpariren; da jedoch das Eiweiss den Vorzug vor jener verdient, so werde ich nur von diesem reden.

Das Verfahren ist folgendes: Man nimmt das Weisse von 2 oder 3 Eiern (je nach der Zahl der zu präparirenden Platten) und giesst dazu (je nach der Grösse der Eier) 12—15 Tropfen einer concentrirten Lösung von Jodkalium. Darauf schlägt man das Eiweiss zu Schnee von solcher Consistenz, dass er auf dem Rande eines tiefen Tellers haftet. Man reinigt darauf den frei gebliebenen Theil des Tellers vollständig, um daselbst das bei geneigter Stellung des Tellers aus dem Schaume abfliessende Eiweiss sich sammeln zu lassen. Nach ein bis zwei Stunden wird das Flüssige in ein Glasfläschchen gegossen und darin bis zum Gebrauch aufbewahrt. Man kann das Eiweiss mindestens 48 Stunden frisch erhalten.

---

*) Dies. Journal Bd. XLIII, S. 381.

Eine grosse Schwierigkeit besteht darin, das Eiweiss gleichmässig auf der Glasplatte auszubreiten. Am besten ist es mir auf folgende Weise gelungen.

Ich thue das Eiweiss in ein flaches, viereckiges Porcellanschälchen, so dass der Boden von einer 2—3 Millimeter hohen Schicht bedeckt ist. Ich setze die Glasplatte vertical gegen eine der Gefässwände und neige dieselbe, indem ich sie an einem Haken halte, so lange, bis sie allmählig die horizontale Stellung eingenommen hat; darauf richte ich sie vermittelst des Hakens vorsichtig wieder auf und lege sie auf eine vollständig horizontale Ebene.

Auf diese Weise kann man eine Schicht von überall gleicher Dicke erhalten, was sehr wesentlich ist, da, wenn an gewissen Stellen der Platte Unebenheiten im Eiweiss vorkommen, diese sich auf den Abdruck abschuppen.

Wenn das Eiweiss auf die oben angegebene Weise aufgetragen ist, trocknet man es bei einer Temperatur, welche 15 bis 20° nicht übersteigen darf; ohne diese Vorsicht würde die Schicht rissig werden und schlechte Resultate liefern. Für den Fall, dass die Temperatur 20° übersteigen sollte, dürfte es rathsam sein, die Platten erst des Abends zu präpariren und sie auf eine mit feuchtem Leinen bedeckte Marmorplatte zu legen; sie trocknen dann langsam bei Nacht und am andern Morgen legt man sie in die frische Luft, bis man sie gebrauchen will. Versäumt man diese Vorsicht, so schuppt sich die wenn gleich trockne Eiweissschicht dennoch ab, sobald sie einer etwas erhöhten Temperatur ausgesetzt wird; um indess diesem Uebel vorzubeugen, taucht man die Platten, sobald sie trocken sind, in essig- und salpetersaures Silberoxyd und bewahrt sie geschützt vor dem Lichte auf.

Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass das Bild ganz eben so gut zum Vorschein kommt, wenn die Eiweissschicht trocken, als wenn sie feucht ist; nur dauert im ersteren Falle die Operation etwas länger, welcher Uebelstand indess dadurch aufgewogen wird, dass man die Platten mit Leichtigkeit weit transportiren kann.

Nachdem die Glasplatte mit einer Schicht von Eiweiss überzogen ist, welches Jodkalium enthält, taucht man sie in eine Lösung von essig-salpetersaurem Silberoxyd und zwar indem

man sich derselben Handgriffe bedient, welche oben behufs der Auftragung des Eiweisses angegeben sind; darauf wischt man sie mit destillirtem Wasser ab und setzt sie in der *Camera obscura* aus. Man bedient sich der Gallussäure, um das Bild erscheinen zu lassen, und des Bromkaliums, um es zu fixiren.

Hinsichtlich des Vorzuges, den der Abdruck auf Glas vor dem auf Papier verdient, glaube ich, dass er (bis auf die Schnelligkeit) in jeder Beziehung unbestreitbar ist. Für positive Proben ist es anerkannt, dass Papier dem Glase vorzuziehen ist; will man indess grosse Reinheit der Züge und schönere Farbentöne erzielen, so muss es tüchtig mit Stärke getränkt sein.

Ich glaube die Academie aufmerksam machen zu dürfen auf den vortheilhaften Einfluss, den diese neue Kunst auf die Naturgeschichte, insbesondere auf die Botanik üben kann; eine Menge von Gegenständen, welche der Zeichner und Maler Schwierigkeit hat, treu wiederzugeben, z. B. Insecten, vorzüglich Schmetterlinge, ferner ausgestopfte Säugethiere und Vögel, werden sehr leicht darzustellen sein.

Auf gleiche Weise kann sich die Botanik vollkommen treue Abbildungen sowohl von Blüthen wie auch von Pflanzen verschaffen, welche von einem Abdruck auf Glas bis in's Unendliche abgezogen und dann colorirt werden können.

Diess ist das Resultat, zu welchem mich meine zahlreichen Untersuchungen geführt haben und welches ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe.

Ich darf übrigens hinzufügen, dass ich Hoffnung habe, bald eine beschleunigende Substanz zu finden, welche mir erlauben wird, auf Papier eben so schnell wie auf plattirtem Silber zu operiren; ich habe bereits Resultate erhalten, welche mich hoffen lassen, nächstens Proben von Portraits nach der Natur vorlegen zu können.

XXVIII.

Neues Verfahren, auf Silber, versilbertes oder vergoldetes Kupfer zu graviren.

Von

Poitevin.

(Compt. rend. XXVI, 153.)

Herr Niépce de Saint-Victor hat ein sinnreiches Mittel entdeckt, Zeichnungen und Kupferstiche auf Papier, Glas oder Metallplatten abzudrucken. Herr Poitevin hat diese Abdrücke in erhaben oder vertieft gearbeitete gravirte Platten umgewandelt, mit Hülfe deren man Proben abzieht. Zwei bis drei Stunden genügen, um diese Arbeit auszuführen.

Man setzt zuerst einen Kupferstich Joddämpfen aus, welche sich nur an die dunkeln Stellen anlegen.

Durch einen leisen Druck befestigt man den jodirten Kupferstich auf einer Silber- oder versilberten Kupferplatte, die nach Daguerre'scher Weise polirt ist. Die dunkeln Stellen des Kupferstichs, welche Jod angenommen haben, geben es an das Silber ab, welches dadurch nur an den entsprechenden Stellen in Jodür verwandelt wird. Man taucht darauf die Platte, nachdem man sie mit dem negativen Pole einer aus wenigen Plattenpaaren bestehenden volta'schen Säule in Verbindung gesetzt hat, einige Augenblicke in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche ihrerseits durch eine Platinplatte mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung steht. Indem sich nun das Kupfer nur auf den den Lichtern entsprechenden Stellen absetzt, so erhält man auf diese Weise ein vollständiges Bild des Kupferstichs, in welchem das Kupfer die Lichter, das jodirte Silber aber die Schatten darstellt. Die Platte darf nur kurze Zeit in der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bleiben, widrigenfalls sich dieselbe ganz mit Kupfer bedecken würde.

Nachdem die Platte den Niederschlag von Kupfer erhalten hat, wird sie sorgfältig abgewaschen und in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron getaucht, um das Silberjodür zu lösen, welches die dunkeln Stellen einnimmt; darauf wäscht man

sie mit vielem destillirtem Wasser ab und trocknet sie. Die Platte wird nun so weit erhitzt, bis die Oberfläche von Kupfer oxydirt ist und eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten amalgamirt man das blossgelegte Silber, indem man zur Erleichterung der Operation die Platte gelinde erwärmt. Da das Quecksilber sich nicht mit dem Kupferoxyde verbindet, so hat man nun eine Zeichnung, in welcher die amalgamirten Stellen die Schatten, die mit Kupferoxyd bedeckten die Lichter darstellen. Nach beendigter Amalgamation bedeckt man die Platte mit 2 oder 3 geschlagenen Goldblättchen und lässt unter Erhitzen das Quecksilber verdampfen. Das Gold haftet nur an den dunklen Stellen; da, wo es nicht anhaftet, wird es mit einer Kratzbürste weggenommen. Darauf löst man das Kupferoxyd in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und setzt das Silber wie das darunter befindliche Kupfer der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure aus. Diejenigen Stellen der Platte, welche vom Golde bedeckt sind, werden dabei nicht angegriffen und man kann Vertiefungen erhalten von Graden, wie man sie eben wünscht, welche den Lichtern des Kupferstichs entsprechen.

Nach dieser letzten Operation eignet sich die Platte, welche man einem geätzten Kupferstiche vergleichen kann, Proben davon abzuziehen nach Art der Holzschnitte.

Um mit denselben Zeichnungen tief gestochene Platten oder gewöhnliche Kupferstiche (*gravées en creux ou en taille-douce*) zu erhalten, muss man auf einer Platte von vergoldetem Kupfer arbeiten. In dem Bade von schwefelsaurem Kupferoxyd bedecken sich die den Lichtern entsprechenden Stellen noch mit Kupfer. Man nimmt mit unterschwefligsaurem Salz das Jod oder die Verbindung desselben hinweg, oxydirt die abgesetzte Schicht von Kupfer und amalgamirt das Gold, welches dann mit Salpetersäure aufgenommen werden kann; zugleich löst man das Kupferoxyd. Bei dieser Bereitungsart sind die lichten Stellen natürlich geschützt und die Vertiefungen stellen die Schatten dar, wie diess bei den gestochenen Kupferplatten der Fall ist.

Die Frage, so weit sie der Wissenschaft angehört, wäre somit entschieden; in künstlerischer Beziehung können nur Personen darüber entscheiden, welche die Anforderungen der Kupferstecherkunst kennen.

XXIX.

Zusammensetzung des Meerwassers von Venedig, Livorno und der Nordsee.

Der Professor Calamai zu Venedig hat die Zusammensetzung des Wassers der Lagunen von Venedig und die des mittelländischen Meeres aus dem Hafen von Livorno vergleichungsweise analysirt. Das spec. Gew. des Wassers der Lagunen war bei 12,5° zu 1,0184 gefunden; das des mittelländischen Meeres zu 1,0231.

10,000 Theile des Venetianer Wassers enthielten:

Chlor	157,880	Chlornatrium	223,459*)
Schwefelsäure	21,680	Chlorkalium	8,330
Kalium	4,375	Chlormagnesium	25,910
Natrium	88,617	schwefelsaurer Kalk	6,020
Magnesium	6,827	schwefelsaure Magnesia	27,500
Kalkerde	2,500		291,219.
Magnesia	9,340		
	291,219		

10,000 Theile des Livorneser Meerwassers enthielten:

Chlor	185,598	Chlornatrium	261,908
Schwefelsäure	25,600	Chlorkalium	11,111
Natrium	103,871	Chlormagnesium	30,260
Kalium	5,836	schwefelsaurer Kalk	8,940
Magnesium	7,974	schwefelsaure Magnesia	30,900
Kalk	3,710		343,119.
Magnesia	10,530		
	343,119		

In beiden Wässern ist nur der Grad der Verdünnung der Hauptunterschied; der Salzgehalt des Wassers von Livorno verhält sich zu dem von Venedig wie 7 : 6. Hundert Theile der trocknen Salze bestehen:

---

*) Diese Zusammenstellung ist nicht ganz richtig, obwohl sie von fast allen Chemikern auf ähnliche Art angegeben wird. Berzelius bemerkt (Jahresbericht XXII, 218) zu Clemm's Analyse des Nordsee-Wassers: „Chlorkalium und schwefelsaure Magnesia existiren zusammen nicht unzersetzt, und schon Marcet hat gezeigt, dass das Wasser der Nordsee ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia enthält.“ Die Red.

	Aus Livorno.	Aus Venedig.
Chlornatrium	76,733	76,332
Chlorkalium	2,860	3,238
Chlormagnesium	8,897	8,819
schwefelsaurer Kalk	2,067	2,605
schwefelsaure Magnesia	9,443	9,006
	100,000	100,000.

Jod und kohlensaurer Kalk sind in nur geringer Quantität darin enthalten und durch Calamai nicht bestimmt worden. Brom konnte weder in dem einen noch dem andern Wasser gefunden werden. Dem Prinzen Louis Lucian Bonaparte wurde jedoch Seewasser aus Comacchio mit der Anfrage geschickt, ob es sich lohnen würde, Brom aus demselben darzustellen, so bedeutend war der Bromgehalt desselben. (Bekanntlich wird fabrikmässig Brom aus der Mutterlauge der Salinen auf Wangeroge gewonnen.)

(Taussig, Venedig von Seite seiner klimatischen Verhältnisse, 1847. Venedig. Die Untersuchung von Calamai ist ausführlich mitgetheilt in der *Gazzetta Toscana delle scienze medico-fisiche. Apr. 1847, 113.*)

Dr. Müller fand das Nordseewasser bei Scheveningen in einem Civilpfunde zusammengesetzt aus:

	Gran.	In 100 Theilen.
Chlornatrium	196,00	2,552
schwefelsaurer Magnesia	15,00	0,195
Chlormagnesium	26,35	0,343
Chlorkalium	2,35	0,031
Chlorcalcium	3,30	0,043
Kieselsäure	1,00	0,013
	244,00	3,177.

Archiv der Pharmacie, XLIX, 19. Vergleiche die etwas abweichenden Analysen über das Nordseewasser in dies. Journ. Bd. XXXIV, S. 185.

XXX.

Ueber die Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser.

Von

I. Pierre.

(Compt. rend. XXVII, 81.)

In den Handbüchern der Chemie wird allgemein angenommen, dass das Hydrat der schwefligen Säure nicht regelmässig krystallisire; indessen ist es sehr leicht, mehrere Hundert Gramme der krystallisirten Verbindung zu erhalten, wenn man in eine concentrirte wässrige Lösung des Gases, welche man nahe bei 0° erhält, einen starken Strom gewaschener schwefliger Säure eintreten lässt. Nach kurzer Zeit setzt sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich reissend vermehrt. Will man grosse Krystalle erhalten, so muss man die Gasleitungsröhre nicht in die Flüssigkeit tauchen lassen, indem die Bewegung in derselben die Krystallisation hindert.

Eben so schöne Krystalle erhält man, wenn man eine sehr concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser an einem kalten Orte einer Temperatur von — 1 bis 2° C. aussetzt. Die Krystalle enthalten über 28 Theile Säure auf 100 Theile, während Delarive bei einer auf trocknem Wege erhaltenen und nicht krystallisirten Verbindung 80 Theile Wasser auf 20 Theile Säure fand*). Dieser Zusammensetzung würde am nächsten entsprechen SO_2, 9 HO**). Diese Formel würde geben 28,3% SO_2 und 71,7 HO.

Die Krystalle enthalten ungefähr vier Mal so viel schweflige Säure, als eine concentrirte Auflösung derselben bei diesem Drucke und dieser Temperatur enthalten würde.

---

*) Poggendorff's Annal. XV, 523. Delarive giebt als Formel für diese Zusammensetzung $SO_2 + 10HO$ an, entsprechend der Formel des Faraday'schen Chlorhydrats; indessen entspricht dieselbe keineswegs der gefundenen Zusammensetzung, welche mit $SO_2 + 14HO$ eine Verbindung von 20,2% SO_2 und 79,8 HO darstellt. D. Red.

**) Döpping fand in seinen Krystallen 22% Wasser = SO_2, HO. D. Red.

Setzt man sie einer Temperatur von + 4° C. aus, so schmelzen sie und verlieren einen Theil ihrer Säure. Wirft man sie in eine Platinschale von 25—30°, so schmelzen sie mit einem zischenden Geräusch, als ob man glühendes Eisen in Wasser tauchte.

Sind die Krystalle wohl abgetrocknet, so erhalten sie sich länger an der Luft gegen die Einwirkung des Sauerstoffs als die wässrige Auflösung der schwefligen Säure. — Die genaue Analyse der Krystalle bot einige Schwierigkeiten dar. Ich wog eine gewisse Menge der Krystalle annähernd genau, die vorher ziemlich vollständig zwischen kaltem Löschpapier getrocknet waren; sodann wurden dieselben in eine trockne Atmosphäre von schwefliger Säure gebracht, bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunct der Krystalle, jedoch höher als 0° war. Nach einigen Minuten wurden sie genau gewogen, was, da sie annähernd bereits gewogen waren, sehr schnell von Statten ging. Sodann wurden sie in kaltes concentrirtes Chlorwasser geworfen und die gebildete Schwefelsäure durch Baryt bestimmt. Die fruchtlosen Versuche, eine Verbindung mit einer grössern Menge von Säure darzustellen, haben mich eine interessante Erscheinung kennen gelehrt.

Bei — 10° bis 12° löst die wasserfreie schweflige Säure, bei gewöhnlichem Druck in Berührung mit Wasser gebracht, keine bemerkbare Quantität davon auf. Man erhält zwar eine schneeförmige Masse, diese scheint jedoch aus gefrornem Wasser und der vorigen Verbindung ein Gemenge darzustellen. Die übrige flüssige schweflige Säure enthält nur unbedeutende Spuren von Wasser.

Wenn man in einer vor der Lampe zugeblasenen Röhre Wasser und wasserfreie schweflige Säure im Ueberschuss mischt und die Röhre 10, 12, 15, 20, selbst 25° aussetzt, so kann man die Flüssigkeiten wohl mischen, aber nach einigen Augenblicken der Ruhe scheiden sich wieder zwei getrennte Schichten von einander ab; die obere ist eine wässrige Lösung der schwefligen Säure, die untere ist schweflige Säure, welche selbst nach Monaten nur Spuren von Wasser aufgenommen hat. — Diese kleine Quantität Wasser ist wahrscheinlich nur dem Glase anhängend gewesen und nicht in Auflösung in der Säure, denn die Trennungsfläche zwischen beiden Flüssigkeiten ist convex, was zu beweisen scheint, dass die Adhäsion zwischen Wasser und Glas stärker ist als die zwischen Säure und Glas.

XXXI.

Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Acad.)

Da die Molybdänsäure nicht ganz feuerbeständig ist und sich bei erhöhter Temperatur, besonders beim Zutritt der Luft, in nicht ganz unbeträchtlicher Menge verflüchtigt, so ist ihre quantitative Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden. Man kann die Molybdänsäure zwar aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft, da die Molybdänsäure äusserst schwer ganz vollständig in diese Schwefelverbindung umgewandelt werden kann.

Der Verf. fand, dass die beste Methode, um die Molybdänsäure quantitativ zu bestimmen, die ist, dass man sie in Molybdänoxyd verwandelt. Diess geschieht am besten so, dass man sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Erhitzt man über der Spirituslampe bei nicht zu starker Hitze, so kann man sicher sein, dass sich nur Oxyd und nicht zugleich kleine Mengen von metallischem Molybdän bilden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel geschehen, durch dessen durchbohrten Deckel man das Wasserstoffgas in den Tiegel leitet. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht des Molybdänoxyds unverändert bleibt.

Ist in einer Flüssigkeit Molybdänsäure in Ammoniak aufgelöst, so wird sie vorsichtig zur Trockniss abgedampft und die trockne Masse auf dieselbe Weise wie reine Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, um sie in Oxyd zu verwandeln. Auch diese Operation kann in einem Platintiegel geschehen.

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Flüssigkeit enthalten ist, so kann man sie durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig fällen, nachdem die Flüs-

sigkeit durch Salpetersäure neutralisirt worden ist. War kohlensaures Alkali vorhanden, so lässt man nach der Sättigung mit Salpetersäure das Ganze 12 bis 24 Stunden an einem mässig erwärmten Orte stehen, damit die Kohlensäure vollständig entweichen kann. Der Niederschlag des molybdänsauren Quecksilberoxyduls ist von gelber Farbe und sehr voluminös, sinkt aber nach mehrstündigem Stehen sehr zusammen. Nach dem Filtriren auf einem gewogenen Filter wäscht man ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C. und nach genauem Wägen nimmt man den Niederschlag von dem Filter und behandelt denselben in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise wie Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak. Man erhält Molybdänoxyd. Das auf dem Filter Haftende wird mit demselben gewogen und die Menge des Molybdänoxyds darin berechnet.

Man kann bei dieser Methode zugleich die Menge des feuerbeständigen Alkali's genau bestimmen, das mit der Molybdänsäure verbunden war. Man setzt zu der von molybdänsaurem Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure und concentrirt dieselbe durch Abdampfen. Es scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelbes basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die trockne Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, der gelbe Rückstand abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockniss verdampft. Aus der trocknen Masse kann man durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak auf die bekannte Weise neutrales schwefelsaures Alkali erhalten.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den feuerbeständigen Alkalien können auch durch Chlorammonium zerlegt werden. Man mengt sie im trocknen Zustande mit einem Ueberschuss des ammoniakalischen Salzes und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von Neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Molybdänsäure ungelöst zu-

rückbleibt, das auf einem gewogenen Filter filtrirt und bei 100° C. getrocknet werden muss. Die vom Molybdänoxyd getrennte Flüssigkeit enthält das Alkali als alkalisches Chlormetall.

Diese Methode giebt hinsichtlich der Bestimmung der Molybdänsäure nicht ein so genaues Resultat, wie die vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls, da ein kleiner Theil der Säure durch Chlorammonium zu metallischem Molybdän reducirt wird. Sie kann aber besonders bei molybdänsauren Verbindungen angewandt werden, die sehr schwer in Wasser löslich sind.

XXXII.

Einige Bemerkungen über die Natur der Hefe.

Von

Dr. *Rudolf Wagner*.

Die Ansichten über die Natur der Hefe sind besonders in der neueren Zeit so widersprechend geworden, dass ich es wohl der Mühe werth hielt, einige der darauf bezüglichen Untersuchungen zu wiederholen. Dass die Hefe, sowohl die Unterhefe als auch die Oberhefe, eine Pflanze auf der einfachsten Stufe der Organisation ist, geht aus den übereinstimmenden chemischen und mikroskopischen Untersuchungen der Chemiker und namentlich den von Cagniard de la Tour, Schwann, Quevenne, Kützing, Mitscherlich und vorzüglich von Schlossberger so deutlich hervor, dass *hierüber* auch nicht der geringste Zweifel bleibt. Anders verhält es sich mit der Hefe bezüglich der Fragen, ob Unter- und Oberhefe wirklich verschiedene Pflanzen sind, auf welche Weise sich die Hefe fortpflanzt, der Bestimmung derselben bei der Alkoholgährung und dem Verhalten gewisser Agentien gegen dieselbe.

Zu meinen Untersuchungen wendete ich stets frische Hefe an, die Oberhefe stammte von Leipziger Braunbier, die Unterhefe von Tauchaer Lagerbier; zu den mikroskopischen Beobachtungen diente ein Mikroskop von Schiek.

Beschreibung der Hefenarten. Schon beim ersten Anblicke lässt sich unter dem Mikroskope Oberhefe von Unterhefe leicht unterscheiden. *Die Oberhefe* besteht aus ovalen Zellen von ziemlich gleicher Grösse, deren Durchmesser höchstens 0,01 Millimeter beträgt; sie schwimmen theils einzeln, theils mit andern Zellen von gleicher Grösse zusammenhängend, theils mit kleineren Nebenzellen verbunden, die so mit der grösseren Zelle zusammenhängen, dass zwischen ihnen kein Trennungsstrich zu bemerken ist, in der Flüssigkeit herum. Die Oberhefe erscheint als ein mit einer Hülle versehener Körper, der so durchsichtig ist, dass eine darunter befindliche Zelle deutlich wahrgenommen werden kann; in ihrer Mitte befindet sich ein dunkler Kern, der aus einem oder mehreren Stücken besteht.

Die Unterhefe dagegen besteht wohl auch aus Zellen, von denen einige ihrer Grösse nach den Oberhefenzellen ähneln, *sie sind aber nicht zusammenhängend wie jene;* die meisten der Unterhefenzellen sind bei weitem kleiner und von den verschiedensten Dimensionen; diese kleineren Zellen hängen theils in Gruppen an den grösseren, theils unter sich zusammen, theils, und es ist diess bei dem grössten Theile der Fall, schwimmen sie isolirt in der Flüssigkeit herum. Die Unterhefenzellen hängen nur mechanisch an einander, eine Erschütterung ist hinreichend, sie zu trennen. In dem Innern der grösseren Zellen bemerkt man deutlich kleine Zellchen, die sich dem Ansehen nach wie die grosse Zelle verhalten; man zählt deren drei, vier und mehrere, oder es sind dieselben in solcher Anzahl vorhanden, dass sie durch ihre Menge zu einer nebelartigen Masse verschwimmen.

Fortpflanzung der Hefe. Um die Fortpflanzung der *Oberhefe* zu beobachten, befolgte ich das von Mitscherlich in seinem Lehrbuche I, S. 371 angegebene Verfahren, nach welchem ich etwas frische Oberhefe in Bierwürze vertheilte, einen Tropfen davon abermals mit Bierwürze verdünnte, bis abermals in einem Tropfen dieser zweiten Flüssigkeit unter dem Mikroskop nur ein bis zwei Hefenkügelchen zu bemerken waren. Ich brachte einen Tropfen dieser Flüssigkeit auf eine Glastafel und bedeckte ihn mit einer dünneren Glastafel; ich kittete die obere Tafel auf die untere vermittelst eines schmelzenden Gemenges von Colophonium und Wachs und legte dann die Glastafel unter

das Mikroskop so, dass unter dem Fadenkreuze desselben eine gut ausgebildete Zelle befindlich war. Ich suchte die Temperatur des Zimmers constant auf 18—20° zu erhalten. Als ich die Hefe unter das Mikroskop brachte, war es Mittags ein Uhr; *schon nach einigen Stunden war deutlich wahrzunehmen, dass der Kern im Innern der Zelle sich in mehrere Theile theilte und dass die Theile an verschiedenen Stellen sich dem Zellenrande näherten;* nach Verlauf von fünf Stunden waren aus der ersten Zelle zwei neue Zellen entstanden, ohne dass der Kern die Hülle der Mutterzelle überschritten und in die neu gebildete Zelle übergegangen wäre; in den beiden neuen Zellen war noch kein Kern zu bemerken. Des Abends 11 Uhr, also nach Verlauf von zehn Stunden, hatte sich an der ursprünglichen Zelle noch eine zweite Zelle gebildet, während zwei der ersten Generation schon eine dritte Generation gebildet hatten; in den beiden secundären Zellen war ein deutlicher, gespaltener Kern vorhanden. Den anderen Morgen hatte sich noch eine Zelle dritter Generation gebildet, während die eine Zelle der dritten Generation vom vergangenen Tag drei neue Zellen der vierten Generation gebildet hatte. Die zuletzt gebildeten Zellen wuchsen grösser und erreichten fast die Grösse der Mutterzelle, pflanzten sich aber, wahrscheinlich aus Mangel an Nahrung, nicht weiter fort. *Eine Oberhefenzelle hatte mithin in 20 Stunden eilf Zellen gebildet.* Ein zweiter Versuch, in welchem ich einige Hefenzellen in Hefenfiltrat unter ähnlichen Bedingungen unter das Mikroskop brachte, lieferte nach Verlauf von 36 Stunden 4—5(?) Generationen oder dreizehn neue Zellen. Ich fand durch diesen Versuch bestätigt, dass die Fortpflanzung der Oberhefe durch Ausdehnung der Zellenhülle stattfindet und dass eine neu gebildete Zelle erst dann sich fortpflanzen kann, wenn sich im Innern ein Kern gebildet hat, der aber nicht von der Mutterzelle herrührt. Es geschieht fast immer, dass ausgewachsene Zellen mit einem Theil ihrer Brut sich von der ursprünglichen Zelle trennen. Beiläufig sei bemerkt, dass ich, auch bei der frischesten Oberhefe, stets Vibrionen bemerkte.

Zur Beobachtung der Fortpflanzung von *Unterhefe* verfuhr ich auf gleiche Weise und suchte eine ausgewachsene Unterhefenzelle, in deren Inneren sich ein körniger Kern zeigte, mit concentrirter Bierwürze gemischt unter das Mikroskop zu bringen.

Die Temperatur blieb constant 7—10°. Es gelang mir nicht, die grosse Zelle von einigen nebenschwimmenden kleinen Zellchen zu befreien. Ungeachtet der grössten Aufmerksamkeit und dass ich stundenlang durch das Mikroskop sah, um eine Veränderung und Fortpflanzung der Hefe zu bemerken, bemerkte ich nur, dass der Inhalt der Zellen sich bewegte und dass mit der Zeit aus der nebelartigen Masse deutliche Körnchen sich entwickelten; die neben der Zelle befindlichen kleinen Zellchen wuchsen und ihre Anzahl nahm zu, bis sich mindestens aus der einen Zelle dreissig bis vierzig kleine Zellchen entwickelt hatten. Auf welche Weise die neuen Zellen entstanden waren, konnte ich nicht wahrnehmen, jedenfalls waren sie aus der grösseren Zelle durch Platzen der Zellenhülle geschlüpft. Alle ferneren Bemühungen, den Augenblick des Herausschlüpfens zu beobachten, blieben ohne Erfolg. —

Interessant ist die Beobachtung, dass Oberhefe, bei + 7° mit Bierwürze zusammengebracht, *zum grössten Theil in Unterhefe übergeht*, während beim Zusammenbringen von Unterhefe mit Bierwürze bei 20° keine Oberhefenbildung beobachtet werden konnte. — Oberhefe in einem Uhrgläschen der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, zeigte unter dem Mikroskop die schönsten Vegetationen, die schon von Kützing*) beobachtet wurden; sie gehen darauf in *Sporotrichum* und dieses bei noch weiterer Zersetzung in *Mucor* über. Unterhefe geht, auf ähnliche Weise der atmosphärischen Luft ausgesetzt, ohne Zwischenstufen in Mucor über.

Ueber die Bestimmung der Hefe bei der Alkoholgährung aus meinen Versuchen einen Schluss ziehen zu wollen, wäre jedenfalls vorzeitig; es war mir hauptsächlich darum zu thun, nachzuweisen, dass ohne Hefe geistige Gährung mit gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung nicht stattfinden kann. Schmidt giebt Annal. d. Chem. und Pharm. LXI, S. 168 an, dass er bei einem Versuche, wobei er mit Wasser zerstossene Mandeln filtrirte und das helle Filtrat mit Traubenzucker versetzte, schon nach 4—8 Stunden Kohlensäureentwickelung, aber keine Spur von Hefenzellen bemerkte; er sah die letzteren sich erst nach 36—48 Stunden bilden. Da dieser Versuch der jetzt geltenden Theo-

*) Dies. Journ. Bd. XI, S. 390.

rie widersprach und derselbe doch von so hoher Wichtigkeit zur Entscheidung der Frage war, ob wirklich Hefe der Erreger der geistigen Gährung sei, so erlaubte ich mir, den Versuch zu wiederholen. Ich stiess zu diesem Zwecke 20 Grm. geschälte süsse Mandeln mit Wasser zu einer Samenmilch und filtrirte dieselbe; in dem Filtrat, das circa 60 Grm. betrug, löste ich 6 Grm. Traubenzucker und überliess die Lösung bei einer Temperatur von 19—20° sich selbst. Den folgenden Tag, so wie den nächst folgenden, bemerkte ich keine Kohlensäureentwickelung, *auch keine Hefenzellen,* die Lösung hatte sich getrübt und reagirte schwach sauer; erst am dritten Tage fing die Gährung schwach an, es entwickelten sich Gasbläschen und in der Flüssigkeit waren Zellen von Oberhefe wahrzunehmen. Die geistige Gährung hielt bald inne und ging in die Milchsäuregährung über. Ich habe bei diesem Versuche Hefenbildung und Kohlensäureentwickelung *zu gleicher Zeit* bemerkt und finde mich zu der Annahme veranlasst, dass die Kohlensäureentwickelung durch die Gegenwart der Hefe bedingt war.

Es ist in neuerer Zeit angegeben worden, dass ausgewachsene Hefenpilze, in frische Traubenzuckerlösung gebracht, darin fortwachsen sollen, ohne die Gährung, oder doch nur eine sehr schwache zu erzeugen. Ich brachte *eine* Hefenzelle in reine Traubenzuckerlösung, nach der oben bei der Fortpflanzung der Oberhefe angegebenen Methode, unter das Mikroskop, konnte aber wegen der auf der Oberfläche der Zelle sich entwickelnden Kohlensäure nicht wahrnehmen, ob eine Vermehrung stattfand; als ich frische Oberhefe mit Traubenzuckerlösung in einem geeigneten Gefässe einer Temperatur von 25° aussetzte, so begann die Gährung; ob aber die Hefe sich vermehrt haben sollte, war um so mehr zu bezweifeln, als das Volumen der Hefe sicher nicht zugenommen hatte und ein Theil der Hefe sich unter dem Mikroskop als zersetzt bewies. Es entsteht natürlicherweise nun die Frage, woher sollte die Hefe die zu ihrer Vegetation nothwendige Proteinsubstanz genommen haben? Aus dem Traubenzucker sicher nicht.

Die Einwirkung gewisser Agentien auf die gährungerregende Kraft der Hefe. Ich brachte Hefe mit einer Auflösung von Traubenzucker in Malzauszug zusammen und setzte dann das Agens hinzu, dessen Wirkung auf die Hefe ich untersuchen

wollte. Bei allen nachstehenden Versuchen fand ich, dass sich Oberhefe durchaus wie Unterhefe verhalte, vorausgesetzt, dass die für die Vegetation jeder Hefenart erforderliche Temperatur unterhalten wurde.

Wärme. Bei 100° C. getrocknete Hefe zu Pulver zerrieben und mit der eben erwähnten Zuckerlösung zusammengebracht, zeigte unter dem Mikroskop nicht mehr die Form der Zellen; die Gährung trat erst nach 36 Stunden ein, so dass ich mit Thénard annehmen muss, dass sich erst durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die aufgelöste oder zertheilte Proteïnsubstanz der Hefe neue Zellen bildeten.

Starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, verhinderten schon in geringer Menge die Gährung, Phosphorsäure dagegen scheint die Gährung zu befördern.

Organische Säuren sind von der verschiedensten Einwirkung; während Buttersäure die Gährung dergestalt zu modificiren scheint, dass die vielleicht schon eingeleitete geistige Gährung, unter Umwandlung der Hefe in Buttersäureferment, in Buttersäuregährung übergeht, sind geringe Mengen von Essigsäure, Weinsäure und besonders von *Milchsäure* von dem günstigsten Einflusse auf die Vermehrung der Hefenzellen. Diese Säuren und vorzüglich letztere scheinen als Auflösungsmittel für die Proteïnsubstanzen und den phosphorsauren Kalk die zur Bildung der Hefenzellen erforderlichen Bestandtheile herbeizuführen; daraus erklärt sich, warum die Maische der Branntweinbrenner stets eine gewisse Menge Milchsäure enthalten muss. *Die Alkalien* heben die gährungerregende Kraft der Hefe selbst in verdünntem Zustande auf, indem sie auflösend auf die Zellen einwirken; ist indess die Menge des zugesetzten Alkali's zur Hefenmenge sehr gering, so wird durch die bei der Gährung entstandene Säure das Alkali neutralisirt und die Gährung nimmt dann ihren ungestörten Fortgang. Eben so nachtheilig, wie die ätzenden Alkalien, wirken die *Seifen.* Die Salze der Alkalien sind, in geringer Menge zugesetzt, ohne allen Einfluss auf die Hefe. Die *Alkaloïde* mögen, wie Quevenne angiebt, in concentrirter Lösung tödtend auf die Hefe einwirken, in verdünntem Zustande verhinderte eine Lösung von Chinin und Strychnin die Gährung keineswegs.

Von den *Metallsalzen* versuchte ich *schwefelsaures Eisenoxydul* und *Zinkoxyd*, beide zerstörten die Hefe; *schwefelsaures Kupferoxyd tödtete aber die Hefe nicht;* als ich Oberhefe mit einer Lösung von Traubenzucker in 50 Grm. Malzaufguss brachte und 0,500 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd zusetzte, ging die Gährung vor sich und die Hefenzellen zeigten unter dem Mikroskop nicht die geringste Contraction. *Arsenige Säure* tödtet ebenfalls die Hefe nicht, was schon von Schlossberger beobachtet wurde; wird Traubenzucker in einer gesättigten Lösung von arseniger Säure gelöst und Hefe hinzugesetzt, so vermehren sich die Hefenzellen auf normale Weise; selbst pulverförmige arsenige Säure mit der Hefe, vor dem Zusatze zur Zuckerlösung, gemischt, verhindert die Vegetation der Zellen nicht. *Brechweinstein* verhält sich wie arsenige Säure. *Quecksilberchlorid* zerstört die Hefe selbst in verdünntem Zustande.

Freie schweflige Säure zerstört in geringer Menge die Hefenzellen nicht, in grösserer Menge mag sie wohl die Entwickelung derselben verhindern. *Chlorkalk* verhält sich wie die reinen Alkalien.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass mineralische Gifte, die im Allgemeinen lähmend auf das thierische und pflanzliche Leben einwirken, auch der Vegetation der Hefenzellen, mithin der Gährung, hemmend entgegentreten. Sonderbar ist es, dass Zink- und Eisenvitriol die Gährung hinderten, während bei Zusatz von Kupfervitriol die Gährung ihren ungestörten Fortgang nahm. Dass arsenige Säure und Brechweinstein nicht zerstörend auf die Hefe einwirkte, liess sich schon *a priori* schliessen, da es bekannt ist, dass auf Lösungen von arseniger Säure und Brechweinstein Schimmelpflanzen entstehen können. Die Beobachtung, dass vegetabilische Säuren bei hinreichender Verdünnung die Vegetation der Hefenzellen nicht verhindern, stimmt mit der Ansicht Rousseau's *) völlig überein, nach welcher als wesentlichste Bedingung, dass die Hefe die geistige Gährung einleiten könne, eine vegetabilische Säure, wie die Weinsäure, Aepfelsäure und besonders die Milchsäure, vorhanden sein muss. Dass Strychnin in verdünnter Lösung auf die Hefenzellen nicht

*) Dies. Journ. Bd. XXIX, S. 267.

zerstörend einwirkt, wissen wohl einige französische Bierbrauer sehr gut, die dem Biere, anstatt des Hopfens, Strychnin zusetzen. —

Schliesslich erwähne ich noch einiger analytischer Versuche, die ich in der Absicht anstellte, zu untersuchen, ob zwischen der elementaren Zusammensetzung der Ober- und Unterhefe ein Unterschied stattfände. Die zu der Analyse dienende Hefe war genau nach dem von Schlossberger (Annal. d. Chem. und Pharm., Aug. 1844) angegebenen Methode, durch Auswaschen, Durchpressen durch Leinwand, Ausziehen der Hefe mit Alkohol und Aether und Trocknen der zurückbleibenden Masse, dargestellt worden. Die auf diese Weise gereinigte Hefe stellte eine fast weisse Masse von schwachem hefenähnlichem Geruche und eigenthümlich säuerlich-schleimigem Geschmacke dar; diese Substanz gab beim Zerreiben ein weisses Pulver. Mit Wasser macerirt und unter das Mikroskop gebracht, zeigte sie keine Spur von Zellen; mit Traubenzucker und Malzauszug vermischt, trat erst nach acht und vierzig Stunden Gährung ein, so dass wie bei der oben erwähnten, bei 100° getrockneten Hefe anzunehmen ist, dass sich erst von Neuem aus der Proteïnsubstanz unter Mitwirkung der in der atmosphärischen Luft befindlichen Keime Hefenzellen entwickelten. Diese Masse ist also jedenfalls nicht mehr unveränderte Hefe.

Elementaranalyse dieser Substanz aus Oberhefe. 3,140 Grm. dieser bei 100° getrockneten Substanz aus Oberhefe hinterliessen beim Verbrennen 0,078 Grm. oder 2,5 p. C. Asche.

I. 0,782 Grm. dieser Substanz gaben, in einem Nachen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt, 1,272 $\ddot{C} = 0{,}346$ Grm. oder 44,245 p. C. Kohlenstoff und 0,423 $\dot{H} = 0{,}047$ Grm. oder 6,010 p. C. Wasserstoff.

II. 0,412 Grm. dieser Substanz (von meinem Freunde Bothe analysirt) gaben 0,677 $\ddot{C} = 0{,}185$ oder 44,5 p. C. Kohlenstoff und 0,0285 $\dot{H} = 0{,}0285$ oder 6,07 p. C. Wasserstoff.

III. 0,3250 Grm. derselben Substanz, nach Will und Varrentrapp behandelt, gaben 0,478 Grm. $PtCl_2$, $NH_4Cl = 0{,}030$ Grm. oder 9,215 p. C. Stickstoff.

IV. 0,4531 Grm. derselben Substanz gaben 0,672 Grm. $PtCl_2$, NH_4Cl = 0,042 Grm. oder 9,29 p. C. Stickstoff.

Daraus folgt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Kohlenstoff	44,245	44,5	—	—	44,372
Wasserstoff	6,010	6,07	—	—	6,040
Stickstoff	—	—	9,215	9,29	9,203
Sauerstoff	—	—	—	—	40,385 Sauerstoff und Asche.

Analyse der nach Schlossberger behandelten Substanz aus Unterhefe. 8,587 Grm. dieser Substanz hinterliessen, bei Abschluss der Luft in einem Porcellantiegel geglüht, 2,697 oder 30,139 p. C. ausserordentlich harte, metallglänzende Kohle.

1,212 Grm. dieser gepulverten Kohle, 4,021 Grm. Substanz entsprechend, hinterliessen 0,205 Grm. oder 5,095 p. C. Asche.

5,315 Grm. derselben Kohle, entsprechend 17,63 Grm. Substanz, hinterliessen 0,975 Grm. oder 5,49 p. C. Asche.

Der Aschengehalt dieser Substanz aus Unterhefe entsprach demnach im Mittel 5,292 p. C.

Elementaranalyse. I. 0,651 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 1,183 $\ddot{C}$ = 0,322 Grm. oder 49,615 p. C. Kohlenstoff und 0,403 $\dot{H}$ = 0,0448 Grm. oder 6,728 p. C. Wasserstoff.

II. 0,529 Grm. derselben Substanz gaben 0,967 $\ddot{C}$ = 0,263 Grm. oder 49,907 p. C. Kohlenstoff und 0,328 $\dot{H}$ = 0,0364 Grm. oder 6,880 p. C. Wasserstoff.

III. 0,596 Grm. dieser Substanz mit Aetznatronkalk verbrannt, gaben 0,829 Grm. $PtCl_2$, NH_4Cl = 0,0520 Grm. oder 9,066 p. C. Stickstoff.

IV. 0,927 Grm. derselben Substanz gaben 1,371 Grm. $PtCl_2$, NH_4Cl = 0,0860 Grm. oder 9,276 p. C. Stickstoff.

Daraus folgt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Kohlenstoff	49,615	49,907	—	—	49,761
Wasserstoff	6,728	6,880	—	—	6,894
Stickstoff	—	—	9,066	9,276	9,171
Sauerstoff	—	—	—	—	34,264 Sauerstoff und Asche.

Schlossberger, dem wir unsere grösste Kenntniss über die Hefe verdanken, fand in der Oberhefe: $C_{50,05}\ H_{6,52}\ N_{11,84}\ O_{31,59}$, in der Unterhefe: $C_{47,93}\ H_{6,25}\ N_{9,90}\ O_{35,92}$. Sind

auch die von mir erhaltenen Zahlen mit denen Schlossberger's nicht im Einklang, so geht aus der Aehnlichkeit derselben doch hervor, dass wir beide eine und dieselbe Substanz analysirten. In der Schwierigkeit der vollkommenen Reinigung, so wie in der Verschiedenheit des Gehaltes an mineralischen Bestandtheilen ist wohl die Ursache der Differenz zu suchen. Die von mir angestellten Analysen bestätigen die Angabe Schlossberger's, dass sich in chemischer Beziehung irgend ein sicherer Unterschied zwischen beiden Hefenarten nicht auffinden lässt, vorausgesetzt freilich, dass wir annehmen, diese gereinigte Substanz sei noch unveränderte Hefe. — Rohe Hefe, nämlich Oberhefe aus verschiedenen Brauereien, Unterhefe von Lagerbier und Unterhefe von Wein, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gab mir so abweichende Resultate, dass ich von ferneren Versuchen, die elementare Zusammensetzung der rohen Hefe zu bestimmen, abstehen musste.

XXXIII.

Ueber den Einfluss des Wassers auf den Keimungsprocess.

Von

Cap.

(Compt. rend. XXVI, 635)

(Auszug.)

Den Arbeiten der Herren Payen und Persoz verdankt man die Kenntniss der Reactionen, welche, nachdem einmal die Keimung begonnen hat, zwischen den Grundstoffen stattfinden, die das Samenkorn zusammensetzen; es bleibt indess noch zu erklären übrig, wie zu Anfang des Keimungsprocesses, beim Erwachen des Lebens im Samen, die Einwirkung des Wassers so kräftig zur Vollendung der Erscheinung beiträgt.

Den Arbeiten der Herren Robiquet, Faivé, Bussy, *Boutron* und Frémy über die flüchtigen Oele der bitteren

Mandeln und des schwarzen Senfes, eigenthümliche Producte, welche unter denselben Einflüssen erzeugt werden, — scheinen mir das meiste Licht auf jene Frage zu werfen. Die Theorie, welche sich daraus ergiebt, würde sich meiner Ansicht nach auf die allgemeine Erscheinung der Keimung anwenden und sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen:

1) Die verschiedenen Grundstoffe, welche den Keim eines Samens zusammensetzen, können daselbst unbegrenzte Zeit bestehen, ohne auf einander einzuwirken und ohne dem vegetativen Leben Einfluss zu gestatten, so lange sie nur der Einwirkung der Feuchtigkeit entzogen sind.

2) Die Gegenwart des Wassers ist unbedingt nothwendig, das Gleichgewicht zwischen jenen Grundstoffen aufzuheben und die Lebensthätigkeit im Samenkorne anzuregen.

3) Die Wirkung des Wassers auf die in einem eiweisshaltigen Samen enthaltenen Grundstoffe zeigt in ihren Verschiedenheiten eine bestimmte Reihenfolge. Die erste Wirkung ist physiologisch und besteht in der endosmotischen Absorption von Wasser; die zweite ist physisch, sie bedingt die Auflösung der löslichen Grundstoffe und trägt so zu einer innigeren und vermehrten Berührung bei; die dritte endlich oder die chemische besteht in der Zersetzung und Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile und der damit verbundenen Bildung neuer Producte, welche nun selbst ferneren Vegetationserscheinungen zum Ausgangspuncte dienen.

4) Die einer jeden Art eigenthümlichen und im Eiweisskörper nicht präexistirenden Stoffe entwickeln sich in den Samen gleichzeitig und in Folge analoger Reactionen.

5) Die Gegenwart des Lichtes und der Wärme ist, wie sehr sie auch die Wirkung des Wassers unterstützen mag, in der ersten Zeit der Keimung nicht unbedingt nothwendig.

Die Wärme allein übt keinen Einfluss auf das trockne Samenkorn; erst bei gewissen Hitzegraden bewirkt sie eine Zerlegung in seine primitiven Elemente.

Dennoch mag je nach der verschiedenartigen Einwirkung des Wassers eine gewisse Menge von Wärmestoff und Elektricität frei werden, welche ohne Zweifel zur Beendigung der Keimungserscheinung beitragen. —

XXXIV.

Beobachtungen über die Ernährung von Hühnern mit Gerste.

(Auszug aus einem Briefe des Herrn Sacc an Herrn Flourens.)

(Compt. rend. XXVI, 184.)

Seit zwei Monaten wurden die beobachteten Hühner mit Gerste ernährt und seit einem Monat in kurzen Zwischenräumen gewogen. Um indess die Wirkung der Nahrung auf jedes Individuum besonders zu erkennen, sperrte man in 3 besondere Käfige einen Hahn, eine Henne (beide im Juni dieses Jahres geboren) und eine Henne, die Mutter jener, geboren im Mai 1845. Die Operation wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie wir sie in unserer früheren Arbeit (Liebig's Annalen, Bd. 52, S. 77) bereits angegeben haben, das abgerechnet, dass die Hühner weder Kiessand noch Kreide erhielten, sondern nur grobgestossenen Kalkmergelstein *(Néocomien)*, welcher abermals den Eiern der alten Henne sehr bald eine gelbe, mit Eisenoxyd reich bedeckte Schale mittheilte.

Die Uebersichtstabellen der mit den 3 Hühnern angestellten Beobachtungen werden Ihnen zeigen, dass das Gewicht des Hahnes am schnellsten zugenommen hat, obgleich die Zunahme noch nicht im Verhältniss steht zu der enormen Menge Gerste, welche er zu sich genommen hat. Ihm folgt hinsichtlich der Stärke des Assimilationsvermögens zunächst die alte, dann die junge Henne. Was die Menge des verschluckten Kalkes anlangt, so sieht man, dass die beiden jungen Individuen weit mehr davon consumirt haben, als die alte Henne, was ohne Zweifel für die Bildung ihrer Knochen nothwendig war.

Sie werden gewiss erstaunt sein über die directe Beziehung, welche zwischen der Gewichtszunahme und der Menge der genossenen Nahrung stattfindet. Diess Verhältniss ist der Art, dass, sobald das Gewicht der täglich verzehrten Gerste unter 5 p. C. vom Gesammtgewichte des Thieres sinkt, der Körper desselben, weit entfernt zu wachsen, in höherem Maasse abnimmt, als die *Menge* der verzehrten Gerste geringer wird. Es scheint hier-

nach, als könne man das nothwendige Unterhaltsquantum für diese Vögel, vorausgesetzt, dass sie nur Gerste erhalten, auf 5 p. C. und das Zunahmequantum auf 6—8 p. C. ihres Gewichtes anschlagen.

Um die gefundenen Zahlen unter sich vergleichbar zu machen, sind sie alle auf 100 reducirt worden, welche Zahl hier das anfängliche Gewicht eines jeden Individuums bedeutet. Ich füge hier das Uebersichtsverzeichniss der Versuche, so wie die Zahlen bei, mit Hülfe deren jenes zusammengestellt worden ist.

Weisse Henne, geboren im Mai 1845.

Vom 24—28. Novemb. 1847 (in 4 Tagen) betrug bei einem anfänglichen Gewicht von 669,9 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	14,5
verzehrte Gerste	173,5
Kalk	0,8.

Vom 28. Novemb. bis 3. Decemb. (in 5 Tagen) bei einem anfänglichen Gew. von 684,4 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	17,7
verzehrte Gerste	215,0
Kalk	5,0.

Vom 3—9. Decemb. (in 6 Tagen) bei einem anfänglichen Gew. von 702,1 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	8,5
verzehrte Gerste	249,6
Kalk	35,4
am 7. gelegtes Ei	35,3202.

Vom 9—15. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 710,6 Grm.:

	Grm.	
Gewichtsabnahme	47,00	(in Folge der Mauserung)
verzehrte Gerste	190,23	
Kalk	3,10	
am 9. gelegtes Ei	33,9543.	

Vom 15—21. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 663,60 Grm.:

	Grm.
Gewichtsabnahme	21,00
verzehrte Gerste	150,40
Kalk	3,50.

Vom 21—27. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 642,6 Grm.:

	Grm.
Gewichtsabnahme	3,8
verzehrte Gerste	166,2
Kalk	5,4.

Die Mauserung ist fast vollendet; im Maasse als sie vorschreitet, nimmt der Gewichtsverlust ab.

Uebersicht der über die weisse Henne angestellten Beobachtungen.

Anfängl. Gewicht.	Gewichtszunahme wirkliche.	durch das Ei.	Gerste.	Kalk.
100	0,541	—	6,474	0,029
—	0,517	—	6,282	0,146
—	0,202	0,838	5,925	0,840
—	0,305	0,796	4,461	0,072
—	0,527	—	3,777	0,062
—	0,098	—	4,310	0,140.

Graue, junge Henne, geboren im Juni 1847.

Vom 24—28. Novemb. 1847 (in 5 Tagen); anfängliches Gew. = 635,8 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	3,9
verzehrte Gerste	164,8
Kalk	23,1.

Vom 28. Novemb. bis 3. Decemb. (in 5 Tagen); anfängliches Gew. = 639,7 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	9,7
verzehrte Gerste	177,5
Kalk	15,5.

Vom 3—9. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 649,4 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	4,4
verzehrte Gerste	206,5
Kalk	22,1.

Vom 9—15. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 653,8 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	1,5
verzehrte Gerste	171,7
Kalk	11,3.

Vom 15—21. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 55,3 Grm.

	Grm.
Gewichtszunahme	5,1
verzehrte Gerste	190,5
Kalk	16,0.

Vom 21—27. Decemb. (Anfang der Mauserung) (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 660,4 Grm.:

	Grm.
Gewichtsabnahme	0,4
verzehrte Gerste	177,5
Kalk	18,1.

Anfängl. Gew.	Gewichtszunahme.	Gerste.	Kalk.
100	0,153	6,480	0,908
—	0,303	5,549	0,484
—	0,112	5,299	0,567
—	0,038	4,377	0,288
—	0,129	4,845	0,407
—	0,010*)	4,479	0,456.

Hahn, geboren im Juni 1847.

Vom 24—28. Novemb. 1847 (in 4 Tagen); anfängliches Gew. = 624,3 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	8,4
verzehrte Gerste	197,9
Kalk	17,1.

Vom 28. Novemb. bis 3. Decemb. (in 5 Tagen); anfängliches Gew. = 632,7 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	20,4
verzehrte Gerste	257,1
Kalk	31,0.

Vom 3—9. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 613,1 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	13,3
verzehrte Gerste	268,3
Kalk	17,2.

---

*) Gewichtsabnahme, durch den Anfang der Mauserung veranlasst.

Vom 9—15. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 666,4 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	5,2
verzehrte Gerste	223,1
Kalk -	22,1.

Vom 15—21. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 671,6 Grm.:

	Grm.
Gewichtsabnahme	1,2*)
verzehrte Gerste	233,8
Kalk	20,7.

Vom 21—27. Decemb. (in 6 Tagen); anfängliches Gew. = 670,4 Grm.:

	Grm.
Gewichtszunahme	8,25
verzehrte Gerste	239,6
Kalk	28,5.

Uebersicht.

Anfängl. Gew.	Gewichtszunahme.	Gerste.	Kalk.
100	0,836	7,924	0,684
—	0,644	7,494	0,979
—	0,339	6,846	0,430
—	0,130	5,579	0,552
—	0,029 (Abnahme)	5,802	0,513
—	0,205 (Zunahme)	5,956	0,708.

*) Diese Abnahme ist durch eine unbekannte Ursache hervorgerufen, da die folgende Wägung eine starke Gewichtszunahme ergab.

XXXV.

Ueber die Analyse von Verbindungen, in welchen Oxyde des Eisens und Mangans, Thonerde und alkalische Erden in Verbindung mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind.

Von

R. Fresenius.

Körper, in welchen die in der Ueberschrift bezeichneten Verbindungen alle oder fast alle vorhanden sind, finden sich sehr häufig in der Natur und werden besonders oft Gegenstand chemischer Untersuchung. Viele Eisenerze, namentlich die Braun- und Raseneisensteine, viele Absätze von Mineralquellen, fast alle Ackererden mögen beispielsweise hier genannt werden. — Um so unangenehmer war mir daher schon lange das Bewusstsein, die Chemie keineswegs im Besitze von Methoden zu wissen, welche eine genaue Trennung und Bestimmung aller dieser Bestandtheile mit Zuverlässigkeit verbürgen konnten; denn in der That entsprechen die bisher in Vorschlag gebrachten Verfahrungsweisen selbst mässigen Anforderungen so wenig, dass es fast auffallend erscheinen wird, diese Unvollkommenheiten erst jetzt an's Licht gezogen zu sehen. —

Man darf sich aber überhaupt über analytische Methoden nicht täuschen. Die Anforderungen, welche man an dieselben stellt, schreiten gleichmässig fort mit der gesammten Wissenschaft. Methoden, welche sonst ganz ausreichend erschienen, können jetzt nicht mehr genügen, — und diess Schicksal trifft nicht nur solche, die einmal von dem oder jenem Chemiker in einzelnen Fällen angewendet und empfohlen worden waren, sondern auch solche, die wie Grundpfeiler im Gebäude der analytischen Chemie zu stehen schienen und an deren Genauigkeit man gar

nicht glaubte zweifeln zu dürfen. — Diese Erfahrung lässt sich in allen Zweigen der analytischen Chemie machen und sie sollte uns, glaube ich, wohl auffordern, alle Methoden so zu prüfen, wie sie allein richtig geprüft werden können, nämlich durch Anwendung derselben auf Mischungen von genau bekannter Zusammensetzung.

Ehe ich die Methode beschreibe, deren Feststellung mir nach vielen und zeitraubenden Versuchen gelungen, die aber auch geeignet ist, strengen Anforderungen zu entsprechen, glaube ich einen Theil der Erfahrungen und Versuche kurz besprechen zu müssen, welche theils als Beweise für die Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden, theils als Stützpuncte und Grundlagen der neuen dienen sollen. —

Ein grosser Theil der im Folgenden anzuführenden Versuche ist von meinem Assistenten, Herrn E. Erlenmeier, ausgeführt worden, der mich überhaupt bei der ganzen Arbeit wesentlich unterstützte.

I. Trennung des Eisenoxyds von der Phosphorsäure bei Gegenwart von alkalischen Erden.

a. Viele Chemiker gingen bisher von der Annahme aus, dass sich durch Schmelzen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit kohlensaurem Alkali und Auskochen der Masse mit Wasser das Eisenoxyd von der Phosphorsäure vollständig scheiden lasse (vergl. Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. X, 95. — Rammelsberg, Anfangsgründe der quant. analyt. Chem. S. 117); — ja dass die Phosphorsäure sogar dann völlig an das Alkali trete und somit beim Behandeln mit Wasser in Lösung übergehe, wenn auch phosphorsaure alkalische Erden vorhanden sind (vergl. Rose, Handb. der anal. Chem. 4. Aufl. Bd. II, S. 414). —

Dass phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron nicht vollständig zerlegt werden können, davon hatte ich mich schon früher auf's Bestimmteste überzeugt, — jetzt aber habe ich erkannt, dass auch Eisenoxyd auf diesem Wege nicht vollständig von der Phosphorsäure befreit werden könne. In der That, löst man den durch Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhaltenen und auf's Sorgfältigste ausgewaschenen Rückstand in Salzsäure, fällt mit Ammon und Schwefelammonium, filtrirt und ver-

setzt das Filtrat mit Salmiak und schwefelsaurer Magnesia, so erhält man stets noch einen ganz merklichen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

Dass demnach alle zur Analyse der in Rede stehenden Verbindungen oder Gemenge empfohlenen Methoden, welche auf dem angeführten Principe beruhen, ungenau sind, bedarf keines weiteren Beweises.

b. Versetzt man eine Phosphorsäure, Eisenoxyd und Kalk enthaltende salzsaure Lösung mit kohlensaurem Natron, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, dann mit essigsaurem Natron im Ueberschuss und kocht (vergl. meine Anl. zur quant. chem. Anal. 2. Aufl. S. 199), so schlägt sich alle Phosphorsäure sammt dem Eisenoxyd nieder, während der Kalk in Lösung bleibt. Eisenoxyd und Phosphorsäure aber lassen sich alsdann durch Schwefelammonium trennen. — Diese Methode ist nicht ungenau, jedoch im allerhöchsten Grade unbequem, wenn es sich darum handelt, Spuren von Phosphorsäure neben Massen von Eisenoxyd zu bestimmen, welche Aufgabe eben bei Untersuchungen von Eisenerzen, Ackererden etc. in der Regel vorliegt. —

In Betreff der andern Methode, welche in meiner Anleitung zur quant. Anal. angeführt ist, die Phosphorsäure von Eisenoxyd zu trennen (sie besteht darin, dass zur Lösung Weinsäure, dann Ammon, endlich eine mit Salmiak vermischte Lösung von schwefelsaurer Magnesia gesetzt wird), bemerke ich, dass dieselbe, wie sich jetzt ergeben hat, zu Irrthümern führen kann, indem eine Mischung von Weinsäure-, Bittersalz-, Salmiak- und Ammon-Lösung bei einer gewissen Concentration nach einigem Stehen einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt, der ganz das Ansehen der phosphorsauren Ammon-Magnesia hat und dessen Zusammensetzung Herr Erlenmeier, der eben mit seiner Analyse beschäftigt ist, demnächst mittheilen wird. — Versuche, anstatt der Weinsäure Citronensäure, Zucker etc. anzuwenden, haben mir keine befriedigenden Resultate geliefert.

c. Die Methode, welche ich jetzt anwende, beruht auf einer ganz neuen Grundlage. Sie geht davon aus, das Eisenoxyd zuerst in den Zustand des Oxyduls überzuführen, wodurch eine wesentliche Veränderung in die ganze Sachlage kommt.

Man erhitzt die Lösung, in der wir viel Eisenoxyd, ferner

Kalk und etwas Phosphorsäure voraussetzen wollen, zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis die Farbe hellgrün geworden und bis somit kohlensaures Natron einen weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlensaurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure giebt sich sogleich durch Entstehung eines weissen, flockigen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen*). (Diese Reaction ist deshalb so empfindlich, weil das phosphorsaure Eisenoxyd sowohl in Essigsäure, als in essigsaurem Eisenoxydul unlöslich ist, während es in essigsaurer Eisenoxydlösung sich in reichlichem Maasse löst. Letzterer Umstand veranlasst, dass man niemals einen Niederschlag erhält, wenn man eine fast neutrale Eisenoxydlösung, die nur ein wenig Phosphorsäure enthält, mit essigsaurem Alkali versetzt; die blutrothe Flüssigkeit bleibt in der Kälte klar und erst beim Kochen scheidet sich mit allem Eisenoxyd auch die Phosphorsäure ab.) Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. Sie ist dann immer trübe. Man kocht, bis sie klar geworden, was rasch erfolgt, filtrirt heiss ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd, welches gemengt ist mit einer nur kleinen Menge von basisch-essigsaurem Eisenoxyd; im Filtrat ist die Masse des Eisens und der Kalk, welche durch Schwefelammonium leicht zu trennen sind. — Der Phosphorsäure und Eisenoxyd enthaltende Niederschlag kann, nach dem Auflösen in Salzsäure, durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium leicht und vollständig zerlegt werden. — Aber auch auf folgende Art lässt sich mit Vermeidung von Schwefelammonium eine vollständige Zerlegung bewirken. Man löst in Salz-

*) Ist Kieselsäure oder Arsensäure in Lösung, so entsteht auch bei Abwesenheit von Phosphorsäure ein Niederschlag; daher muss man diese Säuren erst abscheiden, ehe man an der angeführten Reaction mit Zuversicht die Phosphorsäure erkennen kann; vergl. unten den combinirten Gang der Analyse.

säure, reducirt mit schwefligsaurem Natron (siehe oben), setzt Kali- oder Natron-Lauge im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden, und filtrirt durch ein nicht zu poröses Filter *). Der Inhalt desselben ist phosphorsäurefreies Eisenoxyduloxyd (es wird in Salzsäure gelöst und mit der anderen Eisenlösung vereinigt); aus dem Filtrat wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia wie üblich gefällt.

II. Trennung des Eisens von der Thonerde.

Kaum ist wohl eine Scheidung häufiger ausgeführt worden als die des Eisenoxyds von der Thonerde durch kaustisches Kali; aber eben so oft sie ausgeführt wurde, eben so oft war sie ungenau, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Dass eine Trennung beider Oxyde durch Kalilauge nicht vollständig ist, wurde bereits mehrfach anerkannt, daher auch Knop**) vorgeschlagen hat, die Lösung mit Schwefelammonium zu fällen und dann mit Kali zu kochen. Diese letztere Methode ist jedoch in der Anwendung höchst misslich, weil die ablaufende Flüssigkeit, wenn sie auch anfangs gelb und eisenfrei ist, doch fast immer während des Auswaschens (man mag reines oder schwefelammoniumhaltiges Wasser anwenden) grün und eisenhaltig wird. —

Es mag zuerst ein Versuch hier aufgeführt werden, der das oben in Betreff der Ungenauigkeit, welche die gewöhnliche Methode mit sich bringt, Gesagte mit Zahlen belegt.

Eine Lösung von Chloraluminium, welche 1,000 Grm. Thonerde entsprach, wurde mit Eisenchloridlösung gemischt, die Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge versetzt, gekocht und heiss abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und vorsichtig mit Ammon gefällt. Nach mehrstündigem Stehen in der Wärme wurde abfiltrirt. Die Thonerde auf dem Filter war gelb und liess einen Eisenoxydgehalt vermuthen, der auch später nachge-

*) Bei zu porösen Filtern geht zuweilen etwas von dem feinen Niederschlage hindurch, namentlich wenn man mit der Spritzflasche auswäscht. Sollte diess geschehen sein, so lässt man das Filtrat ruhig stehen, giesst die klare Flüssigkeit ab und filtrirt den kleinen Rest durch ein besonderes Filterchen.

**) Dies. Journ. XXIX, 58.

wiesen wurde. — Das Eisenoxydhydrat enthielt auch noch Thonerde, da es, obgleich vollkommen ausgewaschen, nach nochmaligem Auskochen mit Natronlauge und Behandeln des Filtrats wie oben, wiederum einen, wenn gleich sehr geringen, Niederschlag gab. Statt 1,000 Grm. Thonerde wurden erhalten 0,909 (welche noch obendrein eisenhaltig war), demnach gingen verloren 10 p. C. Nach achttägigem Stehen schied sich aus den Filtraten noch etwas Thonerde ab. Die verlorene Thonerde war demnach nicht gänzlich beim Eisenoxyd geblieben, vielmehr war auch ein Theil durch Ammon nicht ausgefällt worden. — Woher mochte diess kommen? Nach einigen Versuchen fand ich die Ursache. Sie liegt darin, dass beim Filtriren der kaustisches Alkali enthaltenden Flüssigkeit durch Papier organische Substanz aufgenommen wird, welche die Fällung eines Theiles der Thonerde hindert. Folgende Versuche gaben darüber Gewissheit.

Eine Lösung von reinem Chloraluminium, welche 1,320 Grm. Thonerde entsprach, wurde mit Kali gefällt, Kali im Ueberschuss zugesetzt bis zur Wiederlösung des Niederschlags; die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit wurde filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und vorsichtig mit Ammon gefällt. Die erhaltene Thonerde betrug nur 1,290 Grm., das ist 97,72 p. C. — Bei einem zweiten, auf gleiche Weise angestellten Versuche wurden erhalten statt 2,640 Grm. 2,590 Grm., das ist 98,48 p. C.

Dieser Uebelstand, welcher eben so wohl die Knop'sche Methode ungenau macht, wie sie zur Ungenauigkeit der gewöhnlichen beiträgt, fällt weg, wenn man statt durch Papier durch Asbest filtrirt; weit einfacher und besser aber lässt er sich beseitigen, wenn man die mit Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit erhitzt und mit ein wenig chlorsaurem Kali kocht. (Beim Zusatz nimmt man den Kolben vom Feuer.) Hierdurch wird die die vollständige Fällung der Thonerde durch Ammon hindernde organische Substanz zerstört, wie folgende Versuche beweisen.

Eine 0,3420 Thonerde enthaltende Lösung lieferte, im Allgemeinen wie eben erwähnt behandelt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure aber mit chlorsaurem Kali gekocht, 0,3418 Grm. Thonerde, das ist 99,94 p. C. — Bei einem 2. Versuche wurden erhalten statt 0,150 Grm. 0,1495 Grm., das ist 99,67 p. C.

Die andere Quelle der Ungenauigkeit aber, welche bei dem zuerst erwähnten Trennungsversuche der Thonerde vom Eisenoxyd den Verlust an Thonerde bis zu 10 p. C. gesteigert hatte und die eben darin besteht, dass das Eisenoxydhydrat durch Kalilauge nicht vollständig von Thonerde befreit werden kann, lässt sich auch ohne Anwendung der in der Ausführung so misslichen Knop'schen Methode folgendermaassen vermeiden.

Die Thonerde und Eisenoxyd enthaltende saure Lösung wird in einem Kolben zum Sieden erhitzt, vom Feuer genommen und mit schwefligsaurem Natron reducirt. Die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, Natronlauge im Ueberschuss zugefügt und nach geeignetem Hin- und Herbewegen gekocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden. — (Das anfängliche, dem Kochen vorausgehende Stossen wird sowohl durch einen eingelegten, spiralförmigen Platindraht, als durch beständiges Hin- und Herbewegen der Flüssigkeit vermieden. Sobald dieselbe wirklich kocht, hört das Stossen von selbst auf.) Man lässt jetzt absitzen, indem man vom Feuer nimmt, giesst die klare Flüssigkeit auf ein nicht zu poröses Filter, wäscht den Niederschlag, anfänglich durch Decantiren, mit heissem Wasser aus, dann bringt man ihn auf's Filter und beendigt das Auswaschen mit heissem Wasser. Das Filtrat, nach der oben angegebenen Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, liefert, mit Ammon gefällt und nach mehrstündigem Stehen filtrirt, *alle* Thonerde im vollkommen reinen Zustande.

III. Trennung der Thonerde von der Phosphorsäure.

Wenn man eine Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde und Phosphorsäure enthaltende Verbindung auf eine genaue und einfache Art analysiren will, so muss vor Allem die Thonerde von den übrigen Basen getrennt werden. Diess lässt sich leicht bewerkstelligen, indem man die durch schwefligsaures Natron in Betreff des Eisenoxyds reducirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron ausfällt und dann unter Zusatz von überschüssiger Natronlauge kocht. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass beim Kochen die an Eisenoxydul gebunden gewesene Kohlensäure an das Natron tritt, dieses in kohlensaures Natron verwandelnd. Soll daher die Thonerde gelöst bleiben, so muss man von Zeit zu Zeit wieder Na-

tronlauge zufügen und namentlich dann nochmals welche zusetzen, wenn der Niederschlag schon schwarz und körnig geworden ist. — Auf diese Art erhält man die Thonerde sammt *einem Theile* der Phosphorsäure in Lösung (ist von Basen nur Thonerde und Eisenoxyd zugegen gewesen, so findet sich *alle* Phosphorsäure im Filtrat) und es handelt sich jetzt darum, eine einfache Methode zu finden, beide von einander zu trennen.

Die folgende liefert völlig befriedigende Resultate (vergl. auch Hermann *) und Wackenroder **).

Man säuert die alkalische Lösung an, kocht sie mit etwas chlorsaurem Kali, fällt mit Ammon (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) und fügt Chlorbaryum hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach einigem Digeriren wird abfiltrirt. Der Niederchlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure (letztere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden) enthält, wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung sättigt man mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, fügt Natronlauge im Ueberschusse zu, erwärmt damit, fällt etwa in Lösung befindlichen Baryt durch kohlensaures Natron und filtrirt. — Man hat jetzt alle Thonerde in Lösung, alle Phosphorsäure im Niederschlag. —

Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht mit chlorsaurem Kali, fällt mit Ammon, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt die Thonerde.

Den Niederschlag löst man in Salzsäure und fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure durch Fällung als phosphorsaure Ammon-Magnesia, wie üblich.

IV. Combinirter Gang der Analyse.

Die Verbindung, deren Analyse beschrieben werden soll, möge, wie diess z. B. bei Eisensteinen der Fall sein kann, Eisenoxyd in Masse, Manganoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Arsensäure, gebundene Kieselsäure und Sand enthalten.

---

*) Dies. Journal XL, 33.

**) Archiv der Pharmac. LIII, S. 1 u. flg.

Man digerirt eine gewogene (nicht zu geringe) Menge des fein gepulverten Minerals mit mässig verdünnter Salzsäure in einem Kolben bei einer dem Siedepuncte nahen Temperatur, bis sich alles Lösbare gelöst hat. Man verdünnt die Flüssigkeit, filtrirt durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt und wäscht den Rückstand (der bei Brauneisensteinen in der Regel sehr gering ist) aus. Er wird mit dem Filter getrocknet, vorsichtig von demselben getrennt, geglüht und gewogen. Man trägt ihn dann in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron, lässt eine Zeit lang kochen, filtrirt durch das erst angewendete Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. — Die Differenz dieses Gewichtes (Sand, Thon oder dergl.) und des zuerst erhaltenen bezeichnet die Menge der ungelöst gebliebenen, gebunden gewesenen Kieselsäure.

Die eisenhaltige, salzsaure, vom Rückstande abfiltrirte Lösung wird vorsichtig zur staubigen Trockne verdampft und der Rückstand längere Zeit bei einer den Siedepunct des Wassers etwas übersteigenden Temperatur erhitzt. Nachdem derselbe alsdann mit Salzsäure durchfeuchtet worden und längere Zeit damit in gelinder Wärme gestanden hat, setzt man Wasser zu und filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure ab. Ihr Gewicht zu dem oben erhaltenen addirt, giebt die Gesammtsumme der gebundenen Kieselsäure. —

Das eisenhaltige Filtrat wird in einem Kolben zum Kochen erhitzt und (wie oben sub I, c. näher beschrieben) mit schwefligsaurem Natron reducirt. Nachdem durch Kochen alle schweflige Säure ausgetrieben, wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Der entstehende Niederschlag ist Arsensulfür. Die Menge des darin enthaltenen Arsens ergiebt sich aus seinem bei 100° bestimmten Gewicht, nach Abzug des darin enthaltenen Schwefels, den man nach vorhergegangener Ueberführung in Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt bestimmt (vergleiche meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 2. Aufl., S. 192). Sollte der Niederschlag nicht rein gelb, sondern braun oder schwarz sein, oder hat man überhaupt Ursache, darin noch andere Metalloxyde zu vermuthen, so ist derselbe auf geeignete Weise (die natürlich hier nicht näher angeführt werden kann) weiter zu untersuchen. —

Die vom Arsensulfür abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zum voll-

ständigen Verjagen des Schwefelwasserstoffs gekocht, dann mit kohlensaurem Natron gefällt und mit überschüssig zugesetzter Natronlauge gekocht (vergl. die darüber angegebenen Einzelheiten oben sub II), bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden. —

Man lässt nunmehr absitzen, giesst erst die klare Flüssigkeit und nach einigem Auswaschen mit heissem Wasser durch Decantation auch den Niederschlag auf ein nicht zu poröses Filter und wäscht denselben mit heissem Wasser aus.

a. Behandlung des Niederschlages.

Der Niederschlag (welcher Eisenoxyduloxyd, kohlensaures Manganoxydul, kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Bittererde enthält) wird sammt dem Filter in den Kolben zurückgebracht und mit Salzsäure digerirt. Er löst sich nach einigem Stehen in der Wärme vollständig, wenn gleich nicht so leicht als Eisenoxydhydrat. Sind keine schwarzen Puncte mehr bemerkbar, so filtrirt man ab; das Filter lässt man ganz, übergiesst es nur mit wenig heissem Wasser, neigt dabei den Kolben, so dass es an der Seite hängen bleibt und die Flüssigkeit abläuft etc. Auf diese Weise lässt es sich schnell und vollständig auswaschen. — Die filtrirte Lösung wird mit schwefligsaurem Natron reducirt, mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, zum Kochen erhitzt, mit einigen Tropfen Chlorwasser, dann mit essigsaurem Natron im Ueberschuss und, wenn die Flüssigkeit oder der Niederschlag noch nicht in's Röthliche spielt, noch mit so viel Chlorwasser versetzt, bis diess der Fall ist. — Man kocht jetzt, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat, filtrirt heiss und wäscht den aus phosphorsaurem und etwas basisch-essigsaurem Eisenoxyd bestehenden Niederschlag aus.

α) Das Filtrat fällt man nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium in der Wärme, filtrirt rasch, wäscht unausgesetzt mit heissem Wasser den aus Eisen- und Mangansulfür bestehenden Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat den Kalk durch kleesaures Ammon und nach Abfiltrirung des kleesauren Kalks die Bittererde durch phosphorsaures Natron. — Den Niederschlag der Schwefelmetalle aber löst man in Salzsäure, oxydirt mit chlorsaurem Kali oder Salpetersäure, kocht, bis alles Chlor *verjagt ist*, lässt bis auf etwa 60° C. abkühlen, neutralisirt fast

mit kohlensaurem Natron, fällt mit kohlensaurem Baryt das Eisenoxyd und verfährt weiter zur Bestimmung der einzelnen Oxyde, wie bekannt.

β) Den phosphorsaures Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag löst man in Salzsäure, reducirt mit schwefligsaurem Natron, kocht einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge und filtrirt. Das die hier vorhanden gewesene Phosphorsäure enthaltende Filtrat übersättigt man mit Salzsäure und stellt es einstweilen bei Seite, — den Niederschlag von Eisenoxyduloxyd aber löst man in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure, fügt die Lösung zu der vom Mangan getrennten und vom Baryt befreiten Hauptlösung des Eisens und fällt die vereinigten mit Ammon.

b. Behandlung des alkalischen Filtrates.

Die alkalische, die Thonerde und den andern Theil der Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit wird genau so behandelt, wie diess oben sub III angegeben. — Die Thonerde wird demnach in reiner Form gewogen, die phosphorsäurehaltige, vom Baryt befreite Lösung aber vereinigt man mit der oben zurückgestellten, den andern Theil der Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, übersättigt mit Ammon und fällt die vereinigten (nöthigenfalls unter Zusatz von Salmiak) mit schwefelsaurer Magnesia. —

Den Gehalt des Minerals an Schwefelsäure bestimmt man am besten in einer besonders abgewogenen Portion, indem man dieselbe in Salzsäure löst, die verdünnte Lösung filtrirt und mit Chlorbaryum fällt.

In wiefern der Gang der Analyse sich vereinfacht, wenn einer oder der andere der eben in Betracht gezogenen Körper nicht zugegen ist, glaubte ich nicht besonders auseinander setzen zu müssen, eben so wenig die Art, wie die qualitative Prüfung vorzunehmen sei. In Betracht des letzteren Punctes bemerke ich nur, dass man im Wesentlichen den angeführten Gang der Analyse nicht ohne Nachtheil verlassen wird, und ferner, dass es von besonderer Wichtigkeit ist, sich vor Beginn der quantitativen Analyse von der Gegenwart oder Abwesenheit der Thonerde,

des Mangans und der alkalischen Erden zu überzeugen, indem die Resultate dieser Vorprüfungen für den Gang der Analyse von entscheidendem Einflusse sind; — so spart man die ganze erste Fällung mit kohlensaurem Natron und das Auskochen mit Natronlauge, wenn keine Thonerde zugegen ist, — so hat man die Phosphorsäure vollständig in der alkalischen, die Thonerde enthaltenden Flüssigkeit, wenn keine alkalischen Erden zugegen sind, und kann man somit bei dem in Kali ungelöst gebliebenen Rückstand sofort zur Trennung des Eisens vom Mangan schreiten, oder ihn aus salzsaurer Lösung, nach vorhergegangener Oxydation, ohne weiteres mit Ammon fällen, glühen und als Eisenoxyd in Rechnung bringen, wenn kein Mangan zugegen ist etc.

V. Analytische Belege.

Nachdem mir die Aufstellung des in IV erwähnten Ganges gelungen war, glaubte ich vor Allem die Genauigkeit desselben in Betreff aller derjenigen Bestandtheile nachweisen zu müssen, welche in demselben auf eine neue oder eigenthümliche Weise getrennt und bestimmt werden. Zu diesem Behufe wurde eine Flüssigkeit zusammengesetzt, welche genau bekannte Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure enthielt, diese in 2 gleiche Theile getheilt und jede Hälfte alsdann genau nach dem angegebenen Gange analysirt. (Bei I wurde vergessen, die kalische Lösung der Thonerde, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit chlorsaurem Kali zu kochen, daher die Menge der Thonerde zu niedrig gefunden werden musste und auch gefunden wurde. Ich habe daher in beide Analysen die Thonerdebestimmung von II gesetzt und die ohne Anwendung von chlorsaurem Kali gefundene Menge in Anmerkung beigefügt.)

Jede Hälfte der Flüssigkeit enthielt:

		Gefunden wurde:	
	Grm.	I.	II.
Phosphorsäure	0,100	0,0993	0,0995
Kalk	0,133	0,1328	0,1327
Magnesia	0,103	0,1020	0,1029
Eisenoxyd	1,443	1,4426	1,4424
Thonerde	0,150	0,1495 *)	0,1495
	1,929	1,9262	1,9270.

*) Ohne Anwendung von chlorsaurem Kali wurden gefunden 0,1390 = 7,21 p. C.

oder in Procenten:

	Vorhanden.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Phosphorsäure	5,18	5,14	5,16
Kalk	6,89	6,88	6,88
Magnesia	5,34	5,29	5,33
Eisenoxyd	74,81	74,78	74,77
Thonerde	7,78	7,75	7,75
	100,00	99,84	99,89.

XXXVI.

Ueber die Bestimmung des Broms in Salzsoolen.

Von

H. Fehling.

(Ausgezogen aus den chemischen Untersuchungen der Soolen etc. der würtemb. Salinen, in den würtemb. wissenschaftlichen Jahresheften 1848. Heft I, S. 18.)

Die Nachweisung des Broms in den Soolen konnte nur durch Concentration geschehen, also durch Bildung von Mutterlaugen; eine quantitative Bestimmung des Broms in den Soolen wäre bei der äusserst geringen Menge sehr ungenau ausgefallen, hier unterblieb sie deshalb. Selbst bei den Mutterlaugen war diese Bestimmung nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen des Chlor- und Bromsilbers in Chlorgas und Ermittelung des Verlustes sehr wenig genau, denn enthält das Chlorsilber nur geringe Mengen Bromsilber, so ist natürlich in demselben Maasse, als weniger Bromsilber beigemengt ist, der Gewichtsverlust auch klein und das Resultat durch den unvermeidlichen Beobachtungsfehler ungenau. Nehmen z. B. 5 Grm. Silberniederschlag im Chlorgas nur um ein Milligramm ab, so wird das Resultat schon siemlich unsicher, es kann nur als der Wahrheit sich nähernd angesehen werden, denn $\frac{1}{4}$ Milligramm mehr oder weniger macht schon einen Unterschied von 50 p. C.; ist aber die Gewichtsdifferenz des Chlorsilbers vor und nach der Behand-

lung mit Chlor noch geringer, so ist das Resultat zu ungenau, um es als der Wahrheit sich nähernd ansehen zu dürfen; es ist dann ohne allen Werth. Bei den untersuchten Mutterlaugen lässt sich das Brom nachweisen, seine Menge ist aber in der Regel sehr gering, so dass die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden deshalb unbrauchbar sind; die Soolen enthalten natürlich auch Brom, dessen Bestimmung aber noch unsicherer ist, denn selbst der aus den Mutterlaugen erhaltene Niederschlag zeigt meistens nur eine Differenz von 0,005 bis 0,001 Grm. Darnach liess sich auf diesem Wege kein brauchbares Resultat erzielen. Ich versuchte daher den von Heine*) eingeschlagenen Weg, das Brom durch Chlor frei zu machen, in Aether zu lösen und aus der Tiefe der Färbung auf die Menge Brom zu schliessen. Dazu ist es zuerst nöthig, sich eine Probeflüssigkeit von bestimmtem Bromgehalte zu verschaffen. Durch vorläufige Versuche fand ich, dass meine Mutterlaugen in 60 Grm. höchstens 0,020 Grm. Brom enthielten. Ich stellte deshalb 10 verschiedene Probeflüssigkeiten dar, aus je 60 Grm. einer gesättigten reinen Kochsalzlösung **) bestehend, welche, um je 0,002 Grm. steigend, von 0,002 bis 0,020 Grm. Brom ***) enthielten in der Form von Bromkalium, welches nach wiederholten übereinstimmenden Versuchen einen Gehalt von 62,3 p. C. Brom hatte.

Zu den Probeflüssigkeiten ward jetzt ein gleiches Volumen Aether gemischt und dann etwas Chlorwasser dem Maass nach

---

*) Chemische Untersuchung der Soolen, Salze, Gradir- und Siede-Abfälle von sämmtlichen Salinen der preussischen Provinz Sachsen, von L. J. Heine, k. Berg-guardein in Eisleben, im Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde von Karsten und von Dechen, 19. Band, S. 1; auch in einem besonderen Abdruck 1845 b. Reimer in Berlin, und im Auszug in dies. Journal, Band 36, S. 184.

**) Statt Wasser wie Heine nahm ich eine gesättigte Kochsalzlösung zur Darstellung der Probeflüssigkeiten, weil das Wasser durch Auflösung das Volumen des Aethers vermindert und dadurch die Intensität der Farbe verändert.

***) Um die Fehler zu vermeiden, die durch Wägung so kleiner Mengen Bromkalium entstehen könnten, wurde 1 Grm. Bromkalium = 0,623 Grm. Brom abgewogen, zu einem beliebigen Volumen Salzlösung gebracht und von dieser Lösung der reinen Kochsalzlösung dem Volumen nach die nöthige Menge zugesetzt.

hinzugefügt; die Menge des letztern muss sich aber ganz nach der Menge des Broms richten; zu wenig wie zu viel Chlor ist gleich schädlich, weil die Farbe in beiden Fällen schwächer erscheint als bei der gerade nöthigen Menge Chlors. Da es aber wichtig ist, gerade diesen Punct der tiefsten Färbung zu treffen, so nehme ich von der Probeflüssigkeit je 2—3 Gläser von gleicher Stärke und versetze diese allmählig mit verschiedenen Mengen Chlor, bis sich der Punct zeigt, wo die Farbe nicht mehr dunkler wird. Diese Farbe dient dann zum Vergleich. So stellt man sich eine Farbenscala von gleichmässig steigender Schattirung dar. Von den zu untersuchenden Mutterlaugen wurden nun auch je 60 Grm. in ein Glas (am schnellsten dem Volumen nach etwa 50 Cubikcentimeter) gebracht, und zwar so, dass 2 bis 3 Gläser auch dieselbe Mutterlauge enthielten, die dann mit dem gleichen Volumen Aether wie die Probeflüssigkeit und mit der nöthigen Menge Chlor versetzt ward. Der Vergleich der Farbe des Aethers bei der Mutterlauge mit dem der Probeflüssigkeit giebt bis auf 1 oder 2 Milligramme (das ist bis auf $\frac{1}{30000}$ oder $\frac{1}{30000}$) genau die Menge des vorhandenen Broms. Es ist nöthig, die Versuche einigemal zu wiederholen, um durch Uebereinstimmung der Resultate eine Sicherheit für ihre Richtigkeit zu erhalten. Dass der Versuch, nachdem das Chlor zu den bromhaltenden Flüssigkeiten gesetzt ist, schnell beendet werde, dass man directes Sonnenlicht vermeiden muss, versteht sich von selbst; ich habe daher am liebsten bei bewölktem Himmel den Versuch vorgenommen. Sind die Gläser erst alle mit Kochsalzlösung oder mit Mutterlaugen gefüllt und mit Aether versetzt, so lässt sich der Versuch schnell beendigen, wenn man Hülfe hat, und die Zeitersparniss, welche diese Methode, wenn Alles vorgerichtet ist, gewährt, ist ein grosser Vortheil, da eine öftere Wiederholung nöthig ist, um sich selbst die Ueberzeugung von der Richtigkeit der erhaltenen Resultate zu verschaffen. Wenn ich alle Vorsichtsmaassregeln hinsichtlich der Menge des zuzusetzenden Chlors, der Schnelligkeit der Operation und der Vermeidung eines zu starken Lichtes beobachtete, habe ich immer die gleichen Resultate erhalten.

Eine nicht hinreichende Menge Chlorwasser hat mich im Anfang zu dem Irrthum verleitet, besonders in bromreicheren Mutterlaugen weniger Brom anzunehmen, als wirklich vorhanden

war. Um die auf diesem Wege erhaltenen Resultate zu controliren, versuchte ich die von Heinrich Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (1838. Bd. II, S. 574) angegebene fractionirte Fällung des Chlors, wo sich dann im letzten Antheil des Niederschlags alles Brom finden soll. Ich wendete dazu 100 Grm. Mutterlauge an und setzte jedes Mal $\frac{1}{10}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung hinzu; nachdem $\frac{8}{10}$ gefällt waren, ward abfiltrirt, ausgewaschen u. s. w. und dann das Filtrat vollends ausgefällt. Beide Niederschläge wurden nach dem Schmelzen in Chlor behandelt; dabei zeigte sich, dass der letzte Niederschlag mit Chlor selbst nach 2 stündiger Behandlung nichts an Gewicht verlor; der zuerst erhaltene Niederschlag nahm dagegen ungefähr eben so viel oder etwas mehr ab wie das Silberchlorid, welches aus einer sogleich vollständig gefällten Flüssigkeit erhalten war. Es lag daher nahe, zu versuchen, ob nicht etwa das Bromsilber aus einer concentrirten Kochsalzlösung *mit den ersten Antheilen* Chlorsilber niederfällt, und diess hat sich in der That durch viele Versuche vollkommen bestätigt, so dass sich auf diese Weise 0,00001 Brom noch genau bestimmen lässt. Nach der elektrochemischen Theorie sollte zuerst das Chlorsilber fast vollständig sich fällen, ehe Bromsilber sich bildet; dass diess umgekehrt ist, hat vielleicht in der grössern Unlöslichkeit des Bromsilbers in einer Kochsalzlösung seinen Grund.

Dass das Bromsilber sich auf diese Weise so zu sagen concentriren lässt und dass man dadurch das Brom aus grössern Quantitäten Kochsalz scheiden kann, darüber lassen folgende Versuche mit künstlichen Mischungen von gesättigter reiner Kochsalzlösung mit Bromkalium keinen Zweifel. Das Bromkalium enthielt, wie früher angegeben, nach Versuchen 62,3 p. C. Brom.

300 Grm. Salzlösung wurden mit 0,460 Grm. Bromkalium = 0,2865 Grm. Brom versetzt, der Bromgehalt beträgt also nahe 0,001. Diese ganze Quantität der Flüssigkeit ward jetzt mit etwa $\frac{1}{8}$ der zur Fällung nöthigen Silberlösung *kalt* versetzt, geschüttelt, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat ward concentrirt, wieder mit hinreichender Silberlösung gefällt und so zum dritten Mal verfahren. Ich erhielt so 3 Niederschläge, die ich mit a, b und c bezeichnen will, deren Gesammtmenge ungefähr $\frac{1}{4}$ so viel betrug, als die Kochsalzlösung bei vollständiger Aus-

fällung an Niederschlag gegeben haben würde. Diese 3 Niederschläge a, b und c wogen nämlich nach dem Schmelzen a 27,525 Grm., b 10,336 Grm. und c 6,374 Grm.

Ein Theil der geschmolzenen Niederschläge ward nun in eine Kugelröhre gebracht, durch Erwärmen in einem trocknen Luftstrom alle Feuchtigkeit vertrieben, dann nach dem Wägen geschmolzen und zu wiederholten Malen mit trocknem Chlorgas behandelt, bis das Gewicht nach halbstündiger Einwirkung des Chlors unverändert geblieben war. (Bei grösseren Mengen Brom war oft eine mehrmalige Behandlung mit Chlor von je 20 bis 30 Minuten Dauer zur vollständigen Zersetzung nöthig, bei einigen Milligrammen Brom reichte eine einmalige Behandlung von 15 bis 20 Minuten hin.)

Die obigen Niederschläge gaben nun folgende Resultate:

a. 5,490 Grm. Silberniederschlag von a verlieren im Ganzen 0,033 Grm.
5,474 Grm. Silberniederschlag von a verlieren im Ganzen 0,029 „
4,236 Grm. Silberniederschlag von a verlieren im Ganzen 0,025 „
15,200 Grm. Silberniederschlag verlieren also 0,087 Grm., das beträgt für 27,525 Grm. Silberniederschlag = 0,1575 Grm. Verlust = 1,7957 × 0,1575 = 0,2828 Grm. Brom*).

Von b verlieren 4,714 Grm. nach 2 stündiger Behandlung mit Chlor nichts an Gewicht, eben so verhält sich c.

Der Gewichtsverlust trifft hier nur den sechsten Theil des Niederschlags und ist also 6 Mal so gross, als wenn er sich auf den ganzen Niederschlag vertheilt; der mögliche Fehler ist um so viel kleiner. Ich habe noch folgende Versuche mit Lösungen von verschiedener Stärke angestellt.

1,100 Grm. Salzlösung mit 0,036 Grm. Bromkalium (0,0225 Grm. Brom) versetzt, enthält $\frac{1}{50000}$ Brom; daraus wurden kalt, zuerst 24,654 Grm. Chlorsilber gefällt, dann noch 16,398 Grm.

*) Die Aequivalentenzahl des Broms dividirt durch die Differenz der Aequivalentenzahl des Broms und des Chlors = $\frac{80}{80-35,45} = \frac{80}{44,55}$ = 1,7947. (H. Rose's Handbuch, Bd. II, S. 572.)

Von a verlieren 5,555 Grm. = 0,004 Grm.
Von a verlieren 5,507 „ = 0,002 „
Von a verlieren 5,656 „ = 0,003 „
16,720 „ verl. = 0,009 „ = 0,016 Grm.

Brom. 24,654 Grm. Chlorsilber enthalten also 0,0236 Grm. Brom.

Bei einem zweiten Versuch mit derselben Verdünnung wurden auf 1000 Grm. Kochsalzlösung 0,02243 Grm. Brom genommen und aus der Lösung a 15,545 Grm. und b 21,035 Grm. Chlorsilber gefällt.

Von a verlieren 4,899 Grm. = 0,0035 Grm.
Von a verlieren 4,754 „ = 0,00425 „
9,653 „ verl. = 0,00775 Grm., oder 15,545 Grm. verlieren 0,0125 Grm. = 0,0224 Grm. Brom. Der Niederschlag b verändert sein Gewicht im Chlor nicht.

Selbst wenn der Gehalt an Brom auf $\frac{1}{100000}$ der Flüssigkeit fällt, erhält man noch brauchbare Resultate.

2000 Grm. Salzlösung wurden mit 0,0206 Grm. Brom versetzt, daraus a 21,466 Grm. und b 16,938 Grm. Chlorsilber gefällt.

5,383 Grm. von a verlieren im Ganzen 0,003 Grm.
6,150 „ „ „ „ „ „ 0,0033 „
11,533 „ verlieren also = 0,0063 „ und es beträgt für 21,466 Grm. Chlorsilber der Gewichtsverlust also 0,0117 Grm. = 0,021 Grm. Brom. b verliert in Chlor nichts an Gewicht.

Hiernach lässt sich also Brom recht genau noch in Flüssigkeiten bestimmen, die 0,001 bis 0,00001 Brom enthalten, auch bei geringeren Mengen Brom kann noch eine annähernd genaue Bestimmung stattfinden, wie ich es später bei der Mutterlauge von Schwäbisch-Hall zeigen werde; doch hat die Bestimmung eines solchen Minimums von Brom wohl selten Werth. Bei mehr als $\frac{1}{1000}$ Brom ist die gewöhnliche Methode schon genau genug. Ich muss noch erwähnen, dass der Niederschlag aus dieser concentrirten Kochsalzlösung bei unvollständiger Fällung sich sehr langsam auswäscht; bei Anwendung des Auswaschers von Berzelius oder von Gay-Lussac waren in der Regel 2, selbst 3 Tage erforderlich, dass man *kalt* fällt und man einen um so grösseren Antheil des Chlors mit fällt, je grösser die Menge des Broms ist.

Bei einem Bromgehalt von etwa $\frac{1}{1000}$ fällte ich mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung,

bei 0,0001 Brom etwa mit $\frac{1}{10}$ der nöthigen Silberlösung.

„ 0,00002 „ „ „ $\frac{1}{30}$ „ „ „

„ 0,00001 „ „ „ $\frac{1}{60}$ „ „ „

Es ist sehr möglich, dass man mit noch geringeren Mengen Silberlösung fällen darf und so das Brom noch concentrirter erhalten kann; doch habe ich mich überzeugt, dass man nicht zu wenig Chorsilber und nicht heiss fällen darf, wie es aus den folgenden Resultaten hervorgeht:

300 Grm. Salzlösung, mit 0,2803 Grm. Brom versetzt, wurden heiss gefällt und dabei a) 22,044 Grm., b) 10,688 Grm. und c) 12,910 Grm. Chlorsilber erhalten.

Von a verl. 10,468 Grm. 0,060 Grm. Darnach berechnet sich für 22,044 Grm. Chlorsilber = 9,2268 Grm. Brom.

Von b verl. 10,224 Grm. 0,018 Grm. Darnach berechnet sich für 10,688 Grm. Chlorsilber = 0,0338 Grm. Brom.

Von c verl. 9,741 Grm. 0,0075 Grm. Darnach berechnet sich für 12,910 Grm. Chlorsilber = 0,0179 Grm. Brom

oder für 300 Grm. der Salzlösung = 0,27899 „ „

300 Grm. derselben Salzlösung, mit 0,2803 Grm. Brom versetzt, wurden kalt gefällt und dabei a) 15,785 Grm., b) 18,950 Grm. und c) 16,374 Grm. Chlorsilber erhalten.

a verliert 0,1482 Grm. = 0,2661 Grm. Brom;

b „ 0,0075 „ = 0,0135 „ „

c „ 0 „

für 300 Grm. Salzlösung = 0,2796 Grm. Brom.

Obgleich in beiden Fällen die erste Menge des Silberniederschlags nicht alles Brom enthält, so zeigt sich doch deutlich der Unterschied, wenn kalt oder wenn heiss gefällt ward.

Nach dieser Methode habe ich nun das Brom in den Mutterlaugen genau bestimmen können und Resultate erhalten, die mit der Schätzung des Broms nach der Farbe der ätherischen Lösung übereinstimmen.

Bei der Untersuchung werden nun, wie bekannt, die Basen so wie die Säuren meistens einzeln für sich bestimmt und bei der Rechnung nach der Ansicht des Berechners zusammengestellt. So habe ich die gefundene Schwefelsäure, wenn genug Kalk vorhanden war, als schwefelsauren Kalk berechnet. Dass

diese Säure aus dem, das Steinsalz begleitenden Gips stammt, darüber kann kein Zweifel sein; dass auch das Koch- und das Steinsalz so wie der Pfannenstein wirklich noch Gips enthalten, zeigt sich leicht beim Auswaschen mit Wasser. In den Soolen und Mutterlaugen dagegen, besonders in den letztern, hat sich unzweifelhaft ein Theil des schwefelsauren Kalks mit dem Chlornatrium zersetzt zu schwefelsaurem Natron und zu Chlorcalcium; wie viel sich aber von den letzteren Salzen bildet, wie viel von den ersteren noch unzersetzt bleibt, das hängt hauptsächlich von der Temperatur ab; und bestimmte Angaben über die quantitativen Verhältnisse der zersetzten und der unverändert gebliebenen Salze kann uns noch Niemand geben.

XXXVII.

Zusammensetzung des Steinsalzes, der Soolen und deren Producte aus dem Königreich Würtemberg.

Von

H. Fehling.

(Auszug aus einer Abhandlung in den würtemb. naturwissenschaftlichen Jahresheften, Bd. IV, S. 36.)

1. Steinsalzwerk Wilhelmsglück bei Hall.

Drei Proben, welche untersucht wurden, hatten verschiedenen Thongehalt. A, fast 30 Pfund schwer, war fast völlig durchsichtig; der geringe Wassergehalt rührte ohne Zweifel von dem beigemengten Thone her. D ist gemahlenes Steinsalz, so wie es in den Handel kommt.

	A.	B.	C.	D.
Chlornatrium	99,97	98,36	98,81	98,94
schwefelsaures Natron	—	0,03	—	—
schwefelsaurer Kalk	0,02	0,55	0,11	0,16
Chlorcalcium	—	—	0,02	0,02
kohlensaurer Kalk	—	0,52	0,16	0,07
kohlensaure Magnesia	—	0,13	0,15	0,10
Thon mit Eisenoxyd	0,01	0,53	0,80	0,60
	100,00	100,12	100,05	99,89.

2. *Saline bei Hall.*

Die Lösung des unreinen Steinsalzes wird durch eine 3 Stunden lange, dem Laufe des Kochers folgende Röhrenfahrt nach Hall geleitet und dort in 4 Pfannen versotten. Beim Kochen trübt sich diese künstliche Soole kaum merklich und zeigt nur bei Concentration Spuren von Magnesiasalzen. Die Soole, das daraus gewonnene Salz, die noch sehr reine Mutterlauge, im Vergleich mit dieser die weniger reine Soole von Lüneburg und der im Jahre nur in wenigen Centnern fallende Pfannenstein bestehen aus:

	Soole.	Kochsalz.	Mutter-lauge.	Lüneburger Soole.	Pfannen-stein.
Chlornatrium	25,720	98,900	25,840	24,66	6,15
schwefelsaures Natron	0,029	0,005	0,002 S̈ K	0,04 S̈ Na	14,27
schwefelsaurer Kalk	0,170	0,498	0,410	0,34	63,05
kohlensaurer Kalk	0,003	0,005	—	—	10,00
schwefelsaure Magnesia	—	—	0,07	0,24	—
kohlensaure Magnesia	—	—	—	—	0,57
Chlormagnesium	—	—	—	0,12	—
Eisenoxyd mit Thonerde	—	—	—	—	2,75
Thon- und Kieselerde	—	—	—	—	0,26
Bromnatrium	—	—	Spur	Spur	—
Wasser	74,078	0,602	73,678	74,60	2,95
	100,000	100,000	100,000	100,00	100,00.

3. *Saline Friedrichshall.*

Die Saline hat 5 Bohrlöcher, zwei genügen zum Betrieb. Das Fundbohrloch ist seit 30 Jahren im Betrieb. Die Soole ist farblos und klar. Sie wird in 9 Pfannen von 11584 □′ versotten, bei 88° C. zur Gewinnung des feinen Salzes, bei 68° zur Darstellung eines gröberen. a feinkörniges, b mittelgrobes, c grobkörniges Salz. Die Mutterlauge fiel bei einem Sieden von 16,650 Cubikf. Soole; dabei erhielt man 248370 Pfund Salz, 100 Cubikf. Mutterlauge, die kaum gelblich ist. Der sehr harte Pfannenstein wird etwa auf 1000 Cubikf. Soole zu 1 Centner erhalten.

	Soole.		Kochsalz.			Mutterlauge.	Pfannenstein.
			a.	b.	c.		
Chlornatrium	25,5625	Na	97,553	92,190	97,482	24,490	45,98
Chlormagnesium	0,0059		—	—	—	0,519	0,61
Chlorcalcium	—		—	—	—	0,231	0,50
Bromnatrium	—		—	—	—	0,024	—
schwefelsaurer Kalk	0,4374		0,934	0,818	0,695	0,421	50,56
schwefelsaure Magnesia	0,0021		0,009	0,004	0,030	—	—
kohlensaurer Kalk	0,0100		0,016	0,016	0,003	—	—
Eisenoxyd mit etwas Thonerde	—		—	—	—	—	0,72
Wasser	73,9821		1,488	6,972	1,790	74,315	mit Thon 2,08
	100,0000		100,000	100,000	100,000	100,000	100,45.

4. *Saline Clemenshall.*

Die Saline hat 4 Bohrlöcher; nur 1 ist im Betriebe und liefert jährlich 700,000 Cb. F. Soole, die farblos und klar ist. Die Soole wird mit Alaunmehl in Vorwärmpfannen erhitzt, dann *kommt die geklärte* Soole in die Soggepfannen. Die gelbliche

Mutterlauge ist in der Zusammensetzung wechselnd. Von 780,000 Cb. F. Soole bilden sich aber jährlich 4000 Cb. F. Mutterlauge.

	Soole.	Salz.		Mutterlauge.	
Chlornatrium	25,902	96,714	96,686	24,8232	25,6791
schwefelsaures Natron	0,019	0,081	0,055	—	—
schwefelsaurer Kalk	0,444	1,176	1,347	0,3400	0,5275
kohlensaurer Kalk	0,019	0,040	0,050	—	—
Chlormagnesium	Spur	—	—	0,6610	0,3056
Chlorcalcium	—	—	—	0,4770	0,0355
Bromnatrium	—	—	—	0,0428	0,0225
Wasser	73,615	1,989	1,862	73,6560	70,4298.

5. *Saline bei Sulz.*

Die frühere Saline war arm; seit 1841 ist in Bergfelden, 1 Stunde östlich von Sulz, bei 500′ Teufe ein Steinsalzlager von 40′ Mächtigkeit erbohrt. Es sind jetzt hier 2 Bohrlöcher im Betrieb. Die klare farblose Soole enthält Spuren von Kupferoxyd. Aus 15582 Cb. F. Soole erhält man 2182 Centner Salz und 288 Cb. F. schwach gefärbte klare Mutterlauge. Der Pfannenstein löst sich zum Theil in Wasser, in verdünnten Säuren ohne Brausen vollständig.

	Soole.	Salz.	Mutterlauge.	Pfannenstein.
Chlornatrium	23,4733	96,2077	25,271	51,22
Chlorcalcium	—	0,0252	0,116	1,55
Bromnatrium	—	—	0,017	—
Chlormagnesium	—	—	0,531	0,50
schwefelsaurer Kalk	0,5080	1,6322	0,468	43,33
kohlensaurer Kalk	0,0162	0,0343	—	—
Eisenoxyd mit Thonerde	—	—	—	1,50
Wasser	76,0025	2,1006	73,597	1,90
	100,0000	100,0000	100,000	100,00.

In der Nähe von Sulz wird ein Salz aus gipshaltendem Thon gegraben, der, mit Mutterlauge benetzt, zum Mergeln der Felder dient.

Diese sogenannte Hallerde besteht unbenetzt aus:

Thon	22,00
Eisenoxyd mit Thonerde	7,51
schwefelsaurer Kalk	46,95
kohlensaurer Kalk	9,04
kohlensaure Magnesia	9,88
Chlornatrium	1,09
Wasser	4,25
	100,72.

6. *Saline Wilhelmshall bei Rottenmünster.*

Die Saline wird durch 4 Bohrlöcher an der Prim versorgt; die Soole ist klar und farblos. Das Salz wird in Siedepfannen

durch unmittelbare Feuerung und in Dampfpfannen, die durch den Wasserdampf der Siedepfannen erhitzt werden, gewonnen; das Dampfsalz ist etwas grobkörniger. Das gelbliche Bordsalz wird als Viehsalz benutzt.

	Soole.	Siedesalz.	Dampfsalz.	Bordsalz.
Chlornatrium	25,6251	98,1617	96,3059	96,0747
schwefelsaures Natron	0,0051	0,1602	0,0663	0,1684
schwefelsaurer Kalk	0,4613	1,1757	1,7320	2,0480
kohlensaurer Kalk	0,0297	0,0656	0,0757	0,1117
Chlormagnesium	Spur	Spur	—	Spur
Wasser	73,8788	0,4388	1,8201	1,5972
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

Die gelbliche, etwas eisenhaltige Mutterlauge wurde zu 250 Cb. F. nebst 30 Centnern Pfannenstein in 28 Tagen aus 1568 Cb. F. Soole bei 250,949 Pfund Salz erhalten.

	Mutterlauge.	Pfannenstein.
Chlornatrium	25,0080	75,34
Bromnatrium	0,0257	—
Chlorcalcium	0,4381	0,24
Chlormagnesium	0,5138	0,64
schwefelsaurer Kalk	0,3317	21,10
Eisenoxyd mit Thonerde	—	0,58
Wasser	73,6827	2,10
	100,0000	100,00.

7. Saline Wilhelmshall bei Schwenningen.

Hier sind 3 Bohrlöcher im Betrieb. Die klare Soole trübt sich wenig beim Kochen. Das Kochsalz ist theils feinkörniges a (in 12 Stunden dargestellt), theils grobkörniges b (in 18 Stunden) Siedesalz, ferner in 24 Stunden fabricirtes Dampfsalz c und Bordsalz d. Das grobkörnige b ist besonders weiss; a und c haben in grösseren Massen einen schwach gelblichen Schein. Das Bordsalz ist sehr gelb, ungleichförmig, giebt sehr trübe Lösung.

	Soole.		Salz.			
	No. 2.	No. 3.	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	25,1570	25,2794	96,5050	97,8010	92,7806	95,3833
Chlorcalcium	0,0134	0,0276	—	0,0857	0,0806	0,0991
schwefelsaurer Kalk	0,4652	0,4553	1,4436	0,3031	1,4457	2,9438
kohlensaurer Kalk	0,0280	0,0278	0,0845	0,0050	0,0445	0,2241
Chlormagnesium	—	—	1,9969	1,8052	5,6486	1,3497
Wasser	74,3354	74,2099	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.
	100,0000	100,0000				

Aus 18580 Cb. F. Soole wurden in 30 Tagen erhalten 2720 Centner Salz, 32 Centner Pfannenstein, 375 Cb. F. Mutterlauge von schwach gelblicher Farbe.

	Mutterlauge.	Pfannenstein.
Chlornatrium	24,9122	86,79
Bromnatrium	0,0135	—
Chlorcalcium	0,6444	0,92
Chlormagnesium	0,4039	—
schwefelsaurer Kalk	0,3037	9,44
Eisenoxyd	—	0,11
Wasser	73,7217	2,74
	100,0000	100,00.

Bei der Reinheit der Soolen enthalten die Mutterlaugen nur wenig fremde Bestandtheile. Um sie daran reicher zu erhalten, müssen sie concentrirt werden. Die von Friedrichshall und Clemenshall weiter eingedampfte Mutterlauge besteht aus:

	Friedrichshall.		Clemenshall.	
Chlornatrium	20,5392	10,005	20,9322	11,9084
Bromnatrium	0,1931	0,749	0,2405	0,7025
Chlorkalium	0,2839	1,229	0,9000	2,8200
Chlorcalcium	1,4686	4,898	0,8062	2,1747
Chlormagnesium	3,1840	9,863	3,5265	9,5200
schwefelsaurer Kalk	0,1940	0,097	0,3113	0,1850
Wasser	74,1372	73,159	73,2833	72,6894
	100,0000	100,000	100,0000	100,0000.

Die Mutterlauge von Hall ist zu rein, um das Eindampfen zu lohnen. Das bei der Concentration abgeschiedene Kochsalz ist für technische Zwecke hinreichend rein, kann aber auch so rein wie das Kochsalz erhalten werden. Die für medicinische am häufigsten angewendete Mutterlauge ist die von Kreuznach, die als Mutterlaugensalz versendet wird. Die Mutterlauge ist nach mehreren Analysen brom- und jodhaltig; das daraus erhaltene Salz ist wenigstens nicht immer jodhaltig. Zerflossenes Mutterlaugensalz, durch Jobst in Coblenz bezogen, zeigte keine Spur von Jod. Eine Analyse des Herrn Wechsler gab für diese Mutterlauge folgende Zusammensetzung:

Chlornatrium	0,3891
Bromnatrium	0,6890
Chlorkalium	2,3833
Chlorcalcium	25,7026
Chlormagnesium	3,7579
Eisenchlorid	0,0090
Wasser	67,0691
	100,0000.

XXXVIII.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in den organischen Verbindungen.

Von

G. J. Mulder.

(Scheik. Onderzoek. IV, 383.)

Die Bestimmung des Phosphors in den organischen Verbindungen bietet in mehr als einer Beziehung Schwierigkeiten dar;

die Menge des Phosphors ist äusserst gering und die Form, in welcher derselbe vorkommt, oft eine doppelte. Löst man z. B. Fibrin in Salzsäure und setzt eine Lösung von einem gewogenen Stücke Eisen und Ammoniak hinzu, so erhält man phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyd. Löst man eine andere Quantität Fibrin in Salpetersäure und verfährt dann mit der Lösung auf dieselbe Art wie mit der salpetersauren Lösung, so ist die Menge der erhaltenen Phosphorsäure weit grösser; der Grund der Verschiedenheit liegt jedenfalls in den verschiedenen Zuständen, in denen der Phosphor in den organischen Verbindungen enthalten ist.

Bei meinen Untersuchungen über die thierischen Proteinverbindungen habe ich mich stets der Methode Berthier's bedient, um den Phosphor zu bestimmen. Ich will über diese Methode, so wie über einige andere, einige Worte anführen.

Die Methode Berthier's gilt bekanntlich nicht für eine genaue Bestimmungsart der Phosphorsäure, wenn sie mit Kalk verbunden in einer Substanz enthalten ist. Denn löst man ein gewogenes Stück Eisen in Salpetersäure und fügt z. B. eine salzsaure Lösung von Fibrin hinzu, so wird durch Ammoniak Alles niedergeschlagen, was nicht in demselben löslich ist, und unter Anderem auch der schwefelsaure Kalk, wenn derselbe in der Lösung vorhanden war. Während die Gewichtszunahme des angewendeten Eisens, als Eisenoxyd berechnet, mehr betragen mag, als allein der Phosphorsäure zuzuschreiben ist, so ist die Zunahme bei dem zweiten Versuche, wobei die salpetersaure Lösung der organischen Stoffe mit Eisenlösung gemengt und mit Ammoniak niedergeschlagen wurde, nicht gross genug, um die Phosphorsäure, wodurch die salpetersaure Lösung vermehrt worden ist, anzuzeigen.

Wird nämlich aus Salzsäure mit Eisenoxyd Phosphorsäure + a + b niedergeschlagen, so erhält man aus Salpetersäure dieselbe Phosphorsäure + a + b + die durch Oxydation entstandene Phosphorsäure.

Es sind deshalb stets zwei Versuche nöthig, der eine mit Salzsäure, der andere mit Salpetersäure; was der erste Versuch giebt, muss von dem Resultate des zweiten abgezogen werden; was dann übrig bleibt, ist Phosphorsäure, die sich durch Oxydation mittelst Salpetersäure bildete. Findet sich in der Sub-

stanz keine andere Phosphorverbindung als die schon fertig gebildete Phosphorsäure, so erhält man in beiden Fällen genau dasselbe Resultat.

Die Methode von Berthier hat bei allen Vorzügen doch den Nachtheil, dass nicht jede Eisensorte eine gleiche Menge Eisenoxyd giebt; man hat deshalb zu bestimmen, wie viel aus dem angewendeten Eisen Oxyd zu erhalten ist. Das von mir in der letzten Zeit angewendete Eisen gab 142,3 Fe_2O_3. Bei Substanzen, die weder Phosphor, noch Phosphorsäure enthalten, wie z. B. Pflanzenleim und Horn, sehen wir, dass die salzsaure und die salpetersaure Lösung genau dasselbe Resultat geben. Ein anderes Beispiel, das zu Gunsten der Methode Berthier's spricht, ist, dass Caseïn in einer salzsauren und in einer salpetersauren Lösung stets eine gleiche Gewichtszunahme des Eisens, als Oxyd berechnet, giebt; die Menge der aus den beiden Niederschlägen berechneten Phosphorsäure entspricht in beiden Fällen 3,5 p. C. Ich führe ferner einen Fall an, in welchem das Resultat der salzsauren Lösung von dem der salpetersauren abweicht, z. B. bei dem Albumin, wo nämlich die salzsaure Lösung 0,35 p. C. und die salpetersaure 0,78 p. C. Phosphor gab; diesem Versuche zufolge müssen demnach 0,35 p. C. Phosphor als Phosphorsäure in der Verbindung schon fertig gebildet sein, während 0,43 p. C. desselben erst durch die Salpetersäure oxydirt wurden. Auf gleiche Weise gab Albumin aus dem Blute durch die salzsaure Lösung 0,37 und durch die salpetersaure Lösung 0,70 p. C. Phosphor. Fibrin gab mit der salzsauren Lösung 0,33, mit der salpetersauren Lösung 0,66 p. C. Phosphor.

Der Unterschied ist hier deutlich genug und ich finde keine andere als die oben angegebene Ursache, dass nämlich der Phosphor in verschiedenen Verbindungen in den organischen Substanzen vorkommt; nähme man auch an, dass die Salzsäure nicht allen phosphorsauren Kalk aufzulösen vermag, oder dass dieselbe eine Verbindung von Phosphorsäure mit den organischen Stoffen nicht völlig trennen kann, so liefert doch das Caseïn ein Beispiel vom Gegentheil, da hierbei Salzsäure und Salpetersäure gleiche Resultate geben; es ist demnach in den organischen Verbindungen zu unterscheiden fertig gebildete Phosphorsäure und solche, die erst durch die Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist.

Dass die fertig gebildete Phosphorsäure durch Verbrennen der Substanzen nicht bestimmt werden kann, hat schon Baumhauer vor einigen Jahren gezeigt, indem sich beim Verbrennen des Vitellins 3 p. C. Phosphorsäure verflüchtigten. Vitellin, das, mit Salpetersäure behandelt, 3 p. C. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 p. C. Asche. 0,166 Grm. geglühte Phosphorsäure, in einem Porcellantiegel mit 0,895 Grm. Russ gemengt und geglüht, liessen 0,109 Rückstand. Ist nicht Basis genug vorhanden, um die Phosphorsäure zu binden, so kann aus dem Aschengehalte nie die Menge der Phosphorsäure gefunden werden.

Baumhauer hat ferner eine Methode der Phosphorsäurebestimmung angewendet, nach welcher er durch Eisenoxyd und Ammoniak die Phosphorsäure fällt, das Eisenoxyd darauf in Essigsäure löst und nur das phosphorsaure Eisenoxyd wägt. Wäre phosphorsaures Eisenoxyd unlöslich in Essigsäure, so möchte diese Methode wohl zu empfehlen sein, diess ist aber keineswegs der Fall; man überzeugt sich davon leicht, indem man schwefel- oder salpetersaures Eisenoxyd oder besonders Eisenchlorid mit Ammoniak und dann mit Essigsäure versetzt, um den Niederschlag wieder zu lösen; setzt man nun zur Lösung tropfenweise Phosphorsäure, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aber nach einiger Zeit wieder verschwindet und auf einem Filter nicht zu bemerken ist. Oder man menge salpetersaures Eisenoxyd und Phosphorsäure, setze Ammoniak und darauf Essigsäure hinzu; man erhält hierbei stets einen ansehnlichen Verlust und bei wenigem Eisen durchaus nichts auf dem Filter. — Die Methode von Baumhauer ist also unbrauchbar.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederzuschlagen und aus der pyrophosphorsauren Talkerde die Menge der Phosphorsäure zu berechnen, ist von Fresenius vorgeschlagen und giebt uns ein sehr gutes Mittel an die Hand, Phosphorsäure zu bestimmen; es bleibt aber noch der Punct zu entscheiden, ob diese Methode auch bei Untersuchung organischer, phosphorhaltiger Körper anwendbar ist. Die zu diesem Zwecke von mir angestellten Versuche liefern aber so abweichende Resultate, dass ich zur Phosphorbestimmung die Methode mittelst pyrophosphorsaurer Talkerde nicht empfehlen kann.

Norton erhielt durch Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt gute Resultate; dieses Salz hat den Vor-

zug, dass man Phosphor und Schwefel in derselben Menge der organischen Verbindung bestimmen kann, zugleich aber auch den Nachtheil, dass durch das Ammoniak zu gleicher Zeit auch etwas kohlensaurer Baryt gefällt wird, was wohl bei Mineralanalysen nichts schaden mag, in diesem Falle aber grosse Abweichungen hervorbringen kann. Bei eiweisshaltigen Substanzen setzt man zu der salzsauren und zu der salpetersauren Lösung Chlorbaryum, filtrirt und setzt zu dem Filtrat tropfenweise Ammoniak, wodurch phosphorsaurer Baryt gefällt wird. Nach dem Glühen ist dieses Salz $2BaO, PO_5$. Mit Vorsicht angewendet, ist diese Methode so gut als die von Berthier.

Nach den vorstehenden Mittheilungen halte ich demnach die Methode Berthier's für die beste, Phosphorsäure in kleinen Mengen, wie sie in den eiweisshaltigen Körpern vorkommt, oder darin durch Oxydation mittelst Salpetersäure entsteht, zu bestimmen.

XXXIX.

Ueber die Farbstoffe des Krapps.

Von

Dr. **Schunck.**

(Philosoph. Magazine, XXXIII, p. 133.)

Früher*) habe ich einen kurzen Abriss meiner Untersuchung über die Farbstoffe des Krapps gegeben. Ich habe diese Untersuchung fortgesetzt und gebe im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate.

Wenn man fein gemahlene Krappwurzeln mit siedendem Wasser behandelt, so erhält man eine braune Flüssigkeit von bitterlich süssem Geschmacke. Um alle in Wasser löslichen Stoffe zu extrahiren, ist es nothwendig, auf jedes Pfund Krapp sechzehn Quart Wasser anzuwenden. Zu dieser Flüssigkeit setzt man eine starke Säure, wie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in geringem Ueberschusse. Salpetersäure eignet sich zu diesem Zwecke nicht. Oxalsäure ist unter allen Säuren die

*) Dies. Journ. XLII, 13.

passendste, da sie nachher durch Kalk vollständig entfernt werden kann. Durch Zusatz der Säure entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird, bis alle überschüssige Säure entfernt ist. Die durchgelaufene Flüssigkeit ist gelb. Dieser braune Niederschlag besteht aus sechs vegetabilischen Substanzen, nämlich zwei Farbstoffen, zwei Fettarten, pektischer Säure und einer Substanz von ausserordentlich bittrem Geschmacke, die ich keiner der bekannten Classen von Körpern anreihen konnte. Die Gesammtmenge der in dem wässrigen Krappextract enthaltenen Farbstoffe wird durch Zusatz der Säure gefällt. Zur Probe nahm ich eine gewisse Menge des wässrigen Extractes, setzte Schwefelsäure hinzu, filtrirte den entstandenen braunen Niederschlag ab und entfernte die überschüssige Säure mit kaltem Wasser; ich behandelte ihn darauf mit siedendem Wasser und setzte zu der Flüssigkeit ein kleines Stückchen von gebeiztem Zeuge. Das Zeug nahm die nämliche Färbung an, die es mit Krapp gegeben haben würde. Zu der Flüssigkeit, zu der Säure gesetzt worden war, brachte ich Kreide bis zur Sättigung der Säure und fand nach dem Filtriren, dass dieselbe dem gebeizten Zeuge keine Färbung ertheilt hatte.

Von den zwei Farbstoffen ist der eine das *Alizarin* von Robiquet, den andern werde ich *Rubiacin* nennen. Beide sind in dem braunen Niederschlage enthalten, der durch Säuren in dem wässrigen Extracte erzeugt wird. Um diese beiden zu erhalten, wird der braune Niederschlag zuerst so lange mit siedendem Alkohol behandelt, bis nichts mehr aufgelöst wird. Es bleibt eine dunkel purpurbraune, einigermaassen gallertartige Masse zurück, die hauptsächlich aus pektischer Säure besteht. Die weingeistige Flüssigkeit, die die beiden Farbstoffe mit den Fetten enthält, ist von dunkelbraungelber Farbe. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Abdampfen bis zur Trockne bleibt ein Rückstand von schmutzig orangegelber Farbe zurück. Dieser Rückstand wird auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis die anfänglich gelblich abfiltrirende Flüssigkeit farblos durchläuft. Durch Abdampfen dieser Flüssigkeit erhält man eine schon oben erwähnte, durchscheinende, gelbe Substanz von bitterem Geschmacke. Diese Substanz ist löslich in reinem Wasser, unlöslich aber in säurehaltigem, und wird deshalb aus dem wässrigen Extract durch Zusatz einer

Säure gefällt; wenn beim Waschen des Niederschlages mit Wasser die Säure entfernt ist, so beginnt sich diese Substanz zu lösen. Um diesen Körper zu erhalten, muss der braune Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen werden, als er noch freie Säure enthält. Ich nenne diese Substanz *Rubian*. Die beim Behandeln mit kaltem Wasser ungelöst zurückbleibende Masse wird mit siedendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit siedend filtrirt. Beim Erkalten setzen sich eine Menge rother Flocken ab, die aus Alizarin, mit Fett gemischt, bestehen. Dieses Verfahren muss wiederholt werden, bis die siedende Lösung beim Erkalten nichts mehr absetzt. Wenn etwas Rubian in der Masse beim Behandeln mit siedendem Wasser zurückgeblieben ist, so wird dadurch das Filtriren der siedenden Flüssigkeit sehr erschwert, es ist deshalb rathsam, diese Substanz vorher mit kaltem Wasser vollständig zu entfernen, ehe man mit heissem Wasser behandelt. Sämmtliches in dem siedenden Wasser gelöstes Alizarin setzt sich beim Erkalten, aber mit Fett gemengt, ab. Dieses Fett versteckt die Eigenschaften des Alizarins so sehr, dass wahrscheinlich deshalb bei allen früheren Untersuchungen dasselbe nur durch die Einwirkung von Wärme rein erhalten werden konnte; dadurch blieb stets noch ein Zweifel, ob das Alizarin als solches in der Pflanze enthalten sei, oder erst durch die Einwirkung der Wärme auf eine zweite Substanz erzeugt werde. Ich hoffe das Vorhandensein des Alizarins als constituirenden Bestandtheils der Krappwurzel genügend nachweisen und ihm seinen Platz unter den reinen Farbstoffen zutheilen zu können; ob er unter die letzteren gezählt werden könne, ist bisweilen bezweifelt worden. Um denselben rein zu erhalten, werden die rothen Flocken, die sich aus der siedenden wässrigen Lösung abgesetzt haben, durch Filtriren getrennt und in siedendem Alkohol gelöst. Zu der siedenden, gelblichbraunen Lösung wird Thonerdehydrat gesetzt und das Sieden einige Zeit lang unterhalten. Das Alizarin verbindet sich mit der Thonerde und bildet eine dunkelrothe Verbindung, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Es wird von Neuem Thonerde zugesetzt, bis dadurch kein Farbstoff mehr abgeschieden wird. Ein grosser Theil des Fettes bleibt in dem Alkohol gelöst, während ein Theil sich mit der Thonerde verbindet. Die gefärbte Thonerde wird durch Filtriren getrennt und einige Zeit lang mit

Alkohol gewaschen. Sie wird darauf mit schwacher siedender Kalilösung behandelt, wodurch die überschüssige Thonerde und alles Fett aufgelöst werden, welches letztere mit der Thonerde verbunden war; die Verbindung des Alizarins mit der Thonerde bleibt zurück und ändert ihre Farbe in's Dunkelpurpurfarbene. Dieser Process wird einige Male wiederholt, bis die alkalische Flüssigkeit nicht länger roth gefärbt erscheint, sondern eine reine Purpurfarbe zeigt. Der Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch Thonerde aufgelöst wird, während das Alizarin in krystallinischen Flocken von orangegelber Farbe zurückbleibt; dasselbe wird zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen und darauf in Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung giebt beim Abdampfen glänzende, prismatische, orangegelbe Krystalle von Alizarin, die, wenn es erforderlich sein sollte, durch eine zweite Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden.

Die beim Behandeln mit siedendem Wasser ungelöst zurückbleibende Masse besteht aus Rubiacin und zwei verschiedenen Fetten. Ich machte eine Methode ausfindig, das Rubiacin von diesem Gemenge zu trennen. Diese Methode gründet sich auf die Löslichkeit des Rubiacins in Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd. Es ist gleichgültig, welches dieser beiden Salze angewendet wird. Schwefelsaures Eisenoxyd scheint sich zu diesem Zwecke nicht zu eignen. Wenn das Gemenge des Rubiacins mit den zwei Fetten mit einer etwas concentrirten siedenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt wird, so entsteht eine Lösung von dunkelbrauner Farbe, während ein brauner, in überschüssigem Eisenoxydsalz unlöslicher Rückstand zurückbleibt, der aus einem oder zwei Fetten, mit Eisenoxyd verbunden, besteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zu dem Filtrat Chlorwasserstoffsäure gesetzt, wodurch ein gelber flockiger Niederschlag entsteht, welcher auf einem Filter gesammelt und so lange gewaschen wird, bis das Eisensalz und alle überschüssige Säure entfernt sind. Der Niederschlag besteht aus Rubiacin, der andere aus zwei Fetten und einer neuen Substanz, die ich *Rubiacinsäure* nenne. Die letztere Substanz ist nicht fertig gebildet in dem Krapp enthalten, sondern entsteht erst durch Einwirkung des Eisenoxydsalzes auf Rubiacin. Diese Einwirkung besteht darin, dass das Rubiacin eine gewisse Anzahl von Sauerstoffatomen aus dem Eisenoxyd-

salze aufnimmt, die neu gebildete Säure sich mit dem Eisenoxyde verbindet und eine Verbindung erzeugt, die in Wasser mit röthlich-brauner Farbe löslich ist und durch eine starke Säure zersetzt wird. Ein Theil des Rubiacins aber entzieht sich dieser Einwirkung und wird mit der Rubiacinsäure und dem Fette auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit siedendem Alkohol behandelt, es löst sich Rubiacin und das Fett auf, während die Rubiacinsäure als gelbes Pulver zurückbleibt. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis nichts mehr von dem Alkohol aufgelöst wird. Der siedende Alkohol wird abfiltrirt, beim Erkalten setzt sich Rubiacin in kleinen, glänzenden, gelben Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Flüssigkeit ist von gelblich-rother Farbe. Beim Abdampfen derselben erhält man eine gewisse Menge eines leichtflüssigen, dunkel rothbraunen Fettes, welches durch wiederholtes Schmelzen in siedendem Wasser von dem anhängenden Rubiacin gereinigt werden kann. Die Rubiacinsäure, die beim Behandeln mit siedendem Alkohol zurückbleibt, wird mit einer verdünnten, siedenden Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, wodurch sie mit dunkelbrauner Farbe gelöst wird. Die Lösung setzt nach dem Erkalten mit der Zeit Haufwerke von ziegelrothen Krystallnadeln von rubiacinsaurem Kali ab, die leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Beim Auflösen dieses Salzes in siedendem Wasser und Zusatz einer starken Säure wird Rubiacinsäure in reinem Zustande als citronengelbes Pulver gefällt. Die dunkelgefärbte Lösung, aus welcher sich das rubiacinsaure Kali ausgeschieden hat, enthält eine Quantität des in Kali gelösten braunen Fettes.

Die auf Zusatz von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd ungelöst zurückbleibende Substanz ist, wie ich oben erwähnte, eine Verbindung von einem oder zwei Fetten mit Eisenoxyd. Durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure wird dieses Eisenoxyd aufgelöst und das Harz bleibt zurück, das zuerst mit Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung setzt es sich beim Erkalten als hellbraunes Pulver ab.

Ich gab oben an, dass der beim Behandeln des braunen Niederschlags ungelöst zurückbleibende Rückstand hauptsächlich aus *pektischer* Säure besteht. Dieselbe wird mit siedendem Wasser

behandelt, bis sich nichts mehr auflöst. Diese Auflösung ist von hellbrauner Farbe und etwas schleimig, beim Abdampfen erhält man daraus eine durchscheinende braune Substanz, die sich leicht von den Wänden und dem Boden des Gefässes in Schuppen ablöst. Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst, so bleibt eine dunkelbraune Substanz zurück, welche ich für eine Verbindung der vorhererwähnten Substanzen mit Eisenoxyd halte; beim Verbrennen lieferte sie eine bedeutende Menge Asche, aus Eisenoxyd bestehend.

Zu einem wässrigen Krappauszug, in welchem der braune Niederschlag durch Oxalsäure erzeugt worden war, setzte ich Kreide bis zur Sättigung aller überschüssigen Säure und dampfte das Filtrat ab. Es blieb ein dunkelbrauner Sirup zurück, der mittelst Alkohol in zwei Körper zerlegt wurde. Die auflösliche Substanz scheint Traubenzucker zu sein, während die ungelöst zurückbleibende sich den Extractivstoffen nähert und sich den Eigenschaften nach wie das von Kuhlmann beschriebene Xanthin verhält. Sie ist von brauner Farbe. Während des Abdampfens in Berührung mit der atmosphärischen Luft setzte sich eine braune Substanz oder Apothema ab, wie es bei allen Extractivstoffen der Fall ist. Sie unterscheidet sich aber von allen mir bekannten Extractivstoffen dadurch, dass sie, wenn ihre siedende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, in eine grüne unlösliche Substanz übergeht. Ich habe diesen Körper nicht weiter untersucht, halte ihn aber für diejenige Substanz, die auf das Färben mit Krapp von so nachtheiligem Einflusse ist und das Roth und Purpur in unscheinbares Braun verwandelt.

Nachdem ich die Darstellungsmethode dieser Substanzen beschrieben habe, gehe ich zur ausführlichen Beschreibung ihrer Eigenschaften über.

Alizarin.

Ich halte es für nöthig, nochmals zu bemerken, dass ich die in einer früheren Abhandlung mit diesem Namen belegte Substanz nun Rubiacin nenne. Ich bin der Ansicht, dass diese von Robiquet entdeckte Substanz, die von demselben Alizarin genannt wurde, den Eigenschaften nach nicht mit der von mir Rubiacin genannten Substanz übereinstimmt; aber nach

sorgfältiger Vergleichung seiner Abhandlung mit den von mir erhaltenen Resultaten bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass diejenige Substanz, die ich jetzt Alizarin nenne, identisch mit Robiquet's Alizarin ist.

Alizarin hat folgende Eigenschaften: Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und verbrennt mit heller Flamme; beim Erhitzen in einem an dem einen Ende verschlossenen Glase schmilzt es und giebt einen gelben Dampf, der sich an den kälteren Theilen des Gefässes als Oel absetzt und darauf zu einer Masse von orangegelben Krystallen von vielem Glanze erstarrt, welche letztere aus unverändertem Alizarin bestehen. Es bleibt in diesem Falle ein kohliger Rückstand, obgleich ich nicht zweifele, dass bei vorsichtigem Erhitzen sich alle Substanz verflüchtigt haben würde. Alizarin ist in siedendem Wasser ein wenig löslich, die Lösung ist von gelber Farbe; wird sie abfiltrirt, so wird sie durch die in dem Filtrirpapier gewöhnlich enthaltenen Alkalien oder Erden roth gefärbt; daher rührt ohne Zweifel die Angabe in den Lehrbüchern, dass sich Alizarin in Wasser mit rother Farbe löse. Die siedende Lösung setzt beim Erkalten gelbe krystallinische Flocken ab. Das Alizarin ist in siedendem Alkohol löslich, die Lösung ist von dunkelgelber Farbe und setzt nicht beim Erkalten, wohl aber durch Abdampfen das Alizarin in langen Nadeln oder orangegelben prismatischen Krystallen von vielem Glanze ab. Durch die Farbe ähneln diese Krystalle sehr denen des zweifach-chromsauren Kali's. Concentrirte Schwefelsäure löst Alizarin in der Kälte mit blutrother Farbe. Aus dieser Lösung wird es durch Wasser in dunkelorangegelben Flocken gefällt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt das Alizarin in der Siedehitze unter Entwickelung von salpetriger Säure. Wenn es mit Fett verunreinigt war, so bleibt dasselbe, nach dem Zersetzen und Auflösen des Alizarins durch die Salpetersäure, ungelöst zurück. Durch Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure wird es nicht angegriffen. Leitet man Chlorgas durch Wasser, in welchem sich Alizarin suspendirt befindet, so nimmt das Alizarin bald eine gelbe Färbung an, wird aber scheinbar nicht zersetzt. Durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es zersetzt; dasselbe geschieht durch eine siedende Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd; in letzterem Falle findet reichliche Gasentwickelung statt und es ent-

wickelt zu gleicher Zeit einen stechenden, aldehydähnlichen Geruch, Goldchlorid wird nicht reducirt, aber auf Zusatz von Aetzkali scheidet sich metallisches Gold in glänzenden Schuppen ab. Das Alizarin ist in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit herrlicher Purpurfarbe löslich und wird aus der Lösung durch Säuren in dunkelorangegelben Flocken gefällt. Die Lösung desselben in Ammoniak giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium Niederschläge von schöner purpurrother Farbe und mit essigsaurem Bleioxyd einen hellen purpurfarbenen Niederschlag. Die Thonerdeverbindung, die durch Zusatz von Thonerdehydrat zu einer weingeistigen Alizarinlösung erzeugt wurde, wird durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali nicht zersetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Eisenoxyd einen dunkel purpurrothen Niederschlag, mit essigsaurem Kupferoxyd einen hell purpurrothen und mit Zinnchlorür keinen Niederschlag, ausgenommen auf Zusatz von Ammoniak, wodurch ein hellrother Niederschlag erzeugt wird. Bringt man Alizarin und ein Stück gebeiztes Zeug in siedendes Wasser und setzt das Sieden eine Zeit lang fort, so wird das Zeug allmählig gefärbt und nimmt auf den gebeizten Stellen die eigenthümliche Färbung der sogenannten Krappfarben an. Das Alizarin verschwindet nach und nach in dem Maasse, als das Zeug gefärbt wird; blosses Wasser ist hinreichend, die ganze Menge wieder aufzulösen. Daraus geht hervor, dass bei dem Färbeprocess das Alizarin, welches zuerst in siedendem Wasser gelöst ist, von den Mordants des Zeuges aufgenommen wird, dass dann eine neue Menge desselben in dem Wasser sich löst, das wiederum absorbirt wird, und so fort, bis sämmtliches Alizarin mit dem Zeug verbunden ist, oder bis die Mordants nichts mehr aufnehmen können. Daher rührt die Langsamkeit, mit welcher die Krappfärbung vor sich geht. Es bleibt wohl kein Zweifel, dass das Alizarin eine grosse Rolle bei der Erzeugung der Krappfarben spielt, obgleich demselben nicht alle Wirkung bei der Krappfärbung zuzuschreiben ist, wie ich auch später zeigen werde.

Diese Methode, Alizarin rein darzustellen, habe ich erst neuerdings entdeckt. Es war mir deshalb nicht möglich, seine Zusammensetzung und sein Atomgewicht zu bestimmen.

Alizarinsäure.

Im Laufe meiner Untersuchung glaubte ich, dass Alizarin von dem Rubiacin durch Sieden des Gemenges mit Eisenoxyd getrennt werden könne; ich erwartete, dass das Rubiacin sich in der Lösung des Eisenoxydsalzes auflösen werde, während das Alizarin, mit Eisenoxyd verbunden, ungelöst zurückbleiben würde. Ich wusste zu dieser Zeit noch nicht, dass Alizarin durch Eisenchlorid zersetzt wird. Bevor ich die Trennung entdeckte, nahm ich Krapp, behandelte denselben mit siedendem Wasser, setzte eine Säure zu der Flüssigkeit, trennte den braunen Niederschlag durch Filtration und behandelte die Gesammtmenge des Niederschlags mit Eisenchlorid. Die Flüssigkeit wurde, nach Zusatz der Säure und dem Filtriren, zur Sirupsconsistenz abgedampft. Nachdem der Sirup mehrere Tage lang sich selbst überlassen gewesen war, fand ich denselben mit weissen Krystallen angefüllt, welche mit Oxalsäure die grösste Aehnlichkeit hatten. Ich fügte Wasser zu dem Sirup und wusch so lange, bis alles Eisenchlorid entfernt war; ich bemerkte, dass diese Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen werden konnten, ohne sich in beträchtlicher Menge zu lösen. Ich löste sie in heissem Aetzkali, filtrirte die Flüssigkeit, um etwas Eisenoxyd abzuscheiden, und setzte darauf Schwefelsäure zu der gelinde erwärmten Flüssigkeit. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich eine Menge langer, glänzender, weisser Krystalle ab, die abfiltrirt und gewaschen wurden. Ich fand, dass dieselben keine Oxalsäure enthielten, aber die grösste Aehnlichkeit mit Benzoësäure darboten. Obgleich einige Reactionen dieselben wie die der Benzoësäure waren, so überzeugte ich mich doch durch die Elementaranalyse, dass diese Säure keine Benzoësäure sei. Ich bezeichne sie mit dem Namen *Alizarinsäure*. Sie hat folgende Eigenschaften:

Sie ist von saurem Geschmacke. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt mit rauchender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In einer Röhre lässt sie sich vollständig ohne den geringsten Rückstand verflüchtigen; die Dämpfe condensiren sich in den kälteren Theilen der Röhre und bilden lange weisse Nadeln. Dieses Sublimat unterscheidet sich durch die Zusammensetzung von der ursprünglichen Säure, ich nenne es *Pyroalizarinsäure*. Wird Alizarinsäure in einem

Gläschen mit Aetzkalk erhitzt, so wird sie zersetzt und es destillirt ein gelbes Oel über, das hinsichtlich seines Geruches sehr dem Benzin ähnelt. Sie löst sich in siedendem Wasser, die Lösung ist von saurem Geschmack und röthet Lakmuspapier. Eine concentrirte siedende Lösung krystallisirt beim Erkalten. Sie löst sich leicht in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte auf. Beim Sieden der Lösung findet keine Schwärzung statt und die Alizarinsäure destillirt über und setzt sich krystallinisch an den kälteren Theilen des Gefässes ab. Sie löst sich ebenfalls leicht in Alkalien. Eine concentrirte alkalische Lösung giebt auf Zusatz einer starken Säure Krystalle. Die Auflösung in Ammoniak wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium nicht gefällt. Bringt man zur wässrigen Lösung Kreide, so findet keine Erhitzung statt und die Lösung giebt beim Abdampfen ein krystallisirtes Kalksalz. Dieses Kalksalz wird durch starkes Erhitzen in einer Röhre zersetzt, es schwärzt sich und ein Oel von aromatischem Geruche destillirt über, das beim Erkalten krystallisirt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblich-weissen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd erzeugt keine Fällung, Ammoniak giebt einen weissen, flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Die Reaction mit essigsaurem Bleioxyd dient dazu, diese Säure von der Benzoësäure zu unterscheiden, welche durch dieses Salz nicht gefällt wird. Ihre grössere Löslichkeit in Wasser und ihr saurer Geschmack sind ebenfalls unterscheidende Kennzeichen, übrigens ist die Aehnlichkeit beider ungemein gross. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich diese Säure aus dem Alizarin mittelst der Einwirkung der Salpetersäure bildet; die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden reinen Alizarins gestattete mir aber nicht, mir darüber Gewissheit zu verschaffen.

Einige mit dieser Säure angestellte Analysen überzeugten mich, dass die Formel der *Alizarinsäure* durch

$$C_{14}H_5O_7$$

und die der *Pyro-Alizarinsäure* durch

$$C_{14}H_3O_5$$

ausgedrückt werden kann. Alizarinsäure enthält also ein Aequivalent Wasserstoff weniger und drei Aequivalente Sauerstoff mehr als die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$.

Rubiacin.

Rubiacin ist diejenige Substanz, welche ich in der früheren Abhandlung mit dem Namen Alizarin bezeichnete. Ich fand, dass dieselbe mit Robiquet's Alizarin nicht identisch ist, und habe ihr deshalb einen neuen Namen gegeben. Rubiacin kann leicht in reinem Zustande aus der Rubiacinsäure dargestellt werden. Rubiacin und Rubiacinsäure können gegenseitig in einander übergehen, weil der Unterschied ihrer Zusammensetzung nur in einer verschiedenen Anzahl Sauerstoffatome besteht. Rubiacin lässt sich durch die Einwirkung von Eisenoxydsalzen leicht in Rubiacinsäure umwandeln, während die Rubiacinsäure wiederum durch reducirende Agentien, wie durch Schwefelwasserstoff, in Rubiacin zurückgeführt wird. Um reines Rubiacin zu erhalten, nimmt man am vortheilhaftesten eine Lösung von rubiacinsaurem Kali, setzt zu derselben einen geringen Ueberschuss von Aetzkali und leitet einige Zeit lang Schwefelwasserstoffgas hindurch. Man setzt darauf Chlorbaryum hinzu, wodurch ein dunkel-purpurrother Niederschlag, aus einer Verbindung von Rubiacin mit Baryt bestehend, entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis Schwefelbaryum und unterschwefligsaurer Baryt vollständig entfernt sind; der Rückstand wird darauf mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch Rubiacin zurückbleibt. Nach gehörigem Auswaschen mit Wasser wird dasselbe in siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung es beim Erkalten heraus krystallisirt. Man erhält es auf diese Weise in herrlichen gelben Krystall-Nadeln oder Blättchen von starkem Glanze. Die Farbe derselben ist ein wenig dunkler als die des neutralen chromsauren Kali's und neigt sich mehr in's Grüne als in's Rothe. Hat es eine röthliche Farbe, so ist es unrein und muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es hat folgende Eigenschaften:

Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, welchem es eine gelblich-rothe Färbung ertheilt. Die Lösung setzt nach dem Erkalten glänzende, gelbe Schuppen ab. Die alkoholische Lösung ist von weingelber Farbe, ohne röthliche Färbung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es und verbrennt mit rauchender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei dem

Erhitzen in einer an dem einen Ende verschlossenen Röhre schmilzt es unter Ausstossung gelber Dämpfe, die sich in den kälteren Theilen der Röhre zu gelben Nadeln condensiren. Wird es allmählig bei gemässigter Hitze erwärmt, so kann es fast gänzlich verflüchtigt werden und lässt nur eine sehr geringe Menge Kohle zurück. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, Wasser schlägt es aus dieser Lösung in gelben Flocken nieder. Die schwefelsaure Lösung kann bis zum Siedepuncte erhitzt werden, ohne dass Schwärzung eintritt; Wasser fällt dann ebenfalls noch die Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es nur schwierig beim Sieden, unter Entwickelung von salpetriger Säure. Verdünnte Salpetersäure löst es während des Siedens mit gelber Farbe, es krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden Nadeln heraus. Es scheint daher, dass Salpetersäure das Rubiacin nicht in Rubiacinsäure umzuwandeln vermag. Siedende Essigsäure löst es und scheidet es beim Erkalten in gelben Flocken ab. Durch Chlor wird es nicht angegriffen. Es löst sich in einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd und bildet eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, welche durch Zusatz einer Säure gelb wird und gelbe Flocken absetzt. Diese Flocken sind nicht mehr unverändertes Rubiacin, sondern Rubiacinsäure. Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dass, da sich doch Rubiacinsäure von dem Rubiacin nur dadurch unterscheidet, dass erstere einige Sauerstoffatome mehr enthält, das Rubiacin weder durch die Einwirkung von concentrirter, als auch verdünnter Salpetersäure, aber leicht durch die Einwirkung von Eisenoxydsalzen in die Rubiacinsäure umgewandelt wird. Rubiacin ist in kohlensaurem Kali mit blutrother Farbe löslich, die Auflösung setzt nach einiger Zeit rothe Flocken ab. Es löst sich in ätzenden Alkalien mit purpurröthlicher Farbe und wird daraus durch Säuren in gelben Flocken gefällt. Die Auflösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum schmutzig rothe Niederschläge. Die weingeistige Lösung giebt mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol einen dunkelrothen Niederschlag. Bringt man zur siedenden weingeistigen Lösung Thonerdehydrat, so nimmt die Thonerde eine orangegelbe Färbung an und die Flüssigkeit ist alles Rubiacins beraubt. Diese Verbindung mit Thonerde löst sich gänzlich in ätzendem Kali und bildet damit

eine purpurrothe Lösung; diese Löslichkeit dient dazu, das Rubiacin von dem Alizarin zu unterscheiden; die Verbindung der letzteren mit Thonerde ist, wie oben erwähnt wurde, in Aetzkali nicht löslich.

Die wässrige und weingeistige Rubiacinlösung ertheilten gebeiztem Zeuge eine schwache Färbung und zwar die letztere eine stärkere als die erstere. Für sich scheint es zum Färben nicht geeignet, in Verbindung aber mit Alizarin unterstützt es den Färbeprocess mit Krapp wesentlich, wie ich anderwärts zeigen werde.

Rubiacinsäure.

Ich habe schon gezeigt, dass diese Säure vermittelst Eisenoxydsalzen erhalten werden kann. Diess ist aber noch kein Grund, anzunehmen, dass dieselbe als solche in der Pflanze existire, ohne Zweifel ist sie ein Oxydationsproduct des Rubiacins. Um diese Säure in reinem Zustande zu erhalten, wird reines krystallisirtes rubiacinsaures Kali in Wasser gelöst und Chlorwasserstoffsäure oder eine andere starke Säure zugesetzt, wodurch Rubiacinsäure in Gestalt eines gelben Pulvers gefällt wird. Sie ist von rein citronengelber Farbe und kann nicht in krystallinischer Gestalt erhalten werden. Sie löst sich nur wenig in siedendem Wasser und ertheilt demselben eine gelbe Färbung. Diese Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab; durch Zusatz von Wasser nimmt sie ein irisirendes Ansehen an, das durch Absetzen von kleinen Krystallen bewirkt wird. Die Rubiacinsäure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und brennt mit heller Flamme, ohne Rückstand zu lassen; beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt sie ebenfalls und entwickelt Dämpfe, die sich in den kälteren Theilen der Röhre zu einem Oele verdichten, das aber nicht krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Durch Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure nimmt dieselbe eine dunklere Farbe an, es findet dabei keine Gasentwickelung statt; durch Erhitzen scheint indess eine Zersetzung stattzufinden, da zugesetztes Wasser keinen Niederschlag erzeugt. Concentrirte Salpetersäure löst sie in der Siedehitze und zersetzt sie allmählig, unter Entwickelung von salpe*triger* Säure. Sie löst sich in einer Auflösung von Eisenchlorid

mit dunkel rothbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt. Durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure wird sie selbst in der Siedehitze nicht angegriffen.

Das Kalisalz ist das einzige Salz dieser Säure, das ich untersuchen konnte. Es krystallisirt aus der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung in hellen ziegelrothen Nadeln und Prismen. Durch Erhitzen wird es augenblicklich unter schwacher Detonation zersetzt. Die wässrige Lösung ist von blutrother Farbe, aber vollkommen durchsichtig. Durch Zusatz von Aetzkali entsteht eine prächtige, dunkel purpurrothe Färbung; eine concentrirte siedende Lösung krystallisirt nach dem Erkalten nicht. Die wässrige Lösung giebt mit Lösungen von erdigen und Metall-Salzen folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein orangegelber krystallinischer Niederschlag, mit Chlorbaryum und schwefelsaurer Talkerde ein gelber, mit Thonerde ein orangegelber, mit schwefelsaurem Eisenoxydul ein graugrüner, mit Eisenchlorid ein rothbrauner Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit beim Sieden löst; mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein rother, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein schmuzig rother Niederschlag, der sich durch's Sieden nicht verändert, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein gelber, mit Quecksilberchlorid ein gelber krystallinischer, mit Zinnchlorür ein schmuzig gelber, mit Zinnchlorid ein hellgelber und mit Goldchlorid ein gelber Niederschlag, der durch Sieden der Flüssigkeit nicht verändert wird.

Ich analysirte Rubiacin, Rubiacinsäure und rubiacinsaures Kali und erhielt Resultate, welche unter sich übereinstimmen. Diese Analysen gaben für das *Rubiacin* die Formel:

$$C_{31}H_9O_{10},$$

für die Rubiacinsäure:

$$C_{31}H_9O_{17}$$

und für das rubiacinsaure Kali: $C_{31}H_7O_{15} + KO$. Daraus geht hervor, dass die Rubiacinsäure 7 Atome Sauerstoff mehr enthält als das Rubiacin; die Leichtigkeit, mit der der eine Körper in den andern umgewandelt werden kann, wird dadurch erklärlich. Bei dem rubiacinsauren Kali finden wir zwei Atome Wasser der Rubiacinsäure durch ein Aequivalent Kali ersetzt, welches bei den Kalisalzen gewöhnlich ist. Ich will diese For-

meln nicht als vollkommen genau hinstellen, da ich aus Mangel an Material genöthigt war, mit ausserordentlich kleinen Quantitäten zu arbeiten.

Rubian.

Diese Substanz wird, wie ich schon oben erwähnte, erhalten, wenn der braune, durch eine Säure in einem Auszuge des Krappes erzeugte Niederschlag mit kaltem Wasser bis zur völligen Entfernung der Säure gewaschen wird. Das Rubian hat folgende Eigenschaften:

In dünnen Schichten ist es vollkommen durchsichtig, von gelber Farbe und im trockenen Zustande spröde. Es ist löslich in Wasser, die Lösung ist von ausserordentlich bitterem Geschmacke. Eine concentrirte siedende Lösung giebt beim Erkalten eine Gallerte. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch jede Säure in gelben Flocken gefällt. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt. In der wässrigen Lösung erzeugen Kalk- oder Barytwasser einen rothen flockigen Niederschlag, Eisenchlorid eine dunkel rothbraune Färbung, aber keinen Niederschlag, essigsaures Bleioxyd einen braunen flockigen, salpetersaures Silberoxyd ebenfalls einen flockigen Niederschlag, Quecksilberchlorid, Gallustinctur und Leimlösung erzeugen keinen Niederschlag. Die Lösung ertheilt gebeiztem Zeuge eine schwache Färbung, die Färbung ist aber so unbedeutend, dass das Rubian nicht unter die Farbstoffe zu zählen ist. Die Lösung setzt während des Abdampfens kein Apothem ab und gehört deshalb nicht zu den Extractivstoffen. Das Rubian löst sich in Alkohol mit gelber und in Alkalien mit rother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen und entwickelt schweflige Säure. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es, bläht sich ausserordentlich auf und verbrennt mit Zurücklassung von etwas Asche. Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt es und giebt gelbe Dämpfe, die sich in Form eines krystallinischen, dem Rubiacin sehr ähnelnden Sublimates verdichten. Durch diese Aehnlichkeit wurde ich zu der Annahme veranlasst, dass zwischen diesen beiden Substanzen eine Beziehung stattfinde.

Pektische Säure.

Ich glaube, es besteht darüber kein Zweifel, dass der in Alohol unlösliche, aber in Wasser lösliche Theil des braunen Nierschlages pektische Säure ist, was überdiess durch folgende eagentien bestätigt wird. Diese Substanz ist löslich in Wasser, e Lösung ist von hellgelber Farbe und röthet schwach Lakuspapier. In der wässrigen Lösung wird durch Säuren ein eisser flockiger Niederschlag erzeugt. Alkohol giebt einen weisn, gelatinösen, Kalk- und Barytwasser dicke, gallertartige, Chloratrium und salpetersaures Kali einen flockigen, essigsaures Bleiyd einen röthlichen und schwefelsaures Kupferoxyd einen grünch-gallertartigen Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt keine illung. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich e Substanz auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines äutchens ab, es bleibt zuletzt ein bräunliches Extract übrig, is leicht von den Wänden des Gefässes getrennt werden kann. Auflösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien schwillt e Substanz zuerst auf, beim Erhitzen der Flüssigkeit löst sie ch mit hellrother Farbe und bildet eine schleimige Flüssigkeit, is welcher sie durch Säuren in Gestalt von Flocken gefällt ird. Salzlösungen, besonders alkalischer Salze, bewirken in der kalischen Lösung einen Niederschlag. Durch Sieden mit conntrirter Salpetersäure wird sie zersetzt. Beim Erhitzen auf atinblech verbrennt sie, ohne vorher zu schmelzen, und hinterst eine beträchtliche Menge Asche. Es scheint, als ob die ktische Säure aus Krapp einen Theil des Farbstoffes zurückelte und von demselben nicht getrennt werden könnte. Daher hrt die rothe Farbe, mit der sie sich in Alkalien auflöst.

In Bezug auf die beiden Fette, die ich im Eingange dier Abhandlung als constituirende Bestandtheile des braunen ederschlages erwähnte, bleibt mir nur noch wenig zu sagen. e sind mit einem Theil der Farbstoffe verbunden, von welchen e nicht getrennt werden können. Sie lösen sich beide in Alhol, das eine Fett aber in grösserer Menge als das andere. is eine derselben löst sich mit Rubiacin in Eisenchlorid, das dere nicht. Ersteres ist leichter schmelzbar als das andere, er beide schmelzen unter dem Siedepuncte des Wassers.

Ich schliesse diese Abhandlung mit einigen praktischen

Schlüssen, die ich aus den im Vorstehenden detaillirten Versuchen ziehen zu können glaube.

Wohl über wenig Gegenstände, die zu den Künsten in Beziehung stehen, wurde so viel discutirt, als über die Krappfärbung. Die Untersuchungen von Robiquet über diesen Gegenstand trugen, anstatt den Process zu erhellen, noch Einiges zur Verwickelung desselben bei. Er betrachtete das Alizarin als die einzige Substanz, die bei der Erzeugung der Krappfarben in Betracht zu ziehen sei. Letzterer Umstand wurde von Anderen, wiewohl ohne hinreichende Gründe, geläugnet. Eine merkwürdige Entdeckung in Bezug auf die Krappfärberei war der Umstand, dass Kalk wesentlich nothwendig bei diesem Processe sei. Es wurde gefunden, dass Krapp, auf nicht kalkhaltigem Boden gewachsen, zur Farbenerzeugung nicht angewendet werden könne, dass aber in diesem Falle Kreide, zu dem Krapp während des Färbeprocesses gesetzt, oder selbst kalkhaltige Wässer, den gewünschten Effect erzeugen. Es gab diess abermals Veranlassung zu endlosen Discussionen. Persoz fand, dass die geringste Menge von Kalk, zu dem Alizarin gesetzt, seine färbenden Eigenschaften bedeutend erhöhe. Diese Wirkung des Kalkes scheint ihm ein undurchdringliches Geheimniss zu sein. Ich will nicht näher in die Streitfragen über diesen Gegenstand eingehen, sondern mich nur an meine eigene Ansicht halten. Frühere Untersucher scheinen darin geirrt zu haben, dass sie in dem Krapp nur eine Färbesubstanz annahmen, ich glaube aber bewiesen zu haben, dass deren zwei wohl unterschiedene darin enthalten sind, das Alizarin und das Rubiacin, welche beide ihre eigenthümlichen Functionen während des Färbeprocesses haben. Ich fand, wie ich schon oben erwähnte, dass von den zwei Farbstoffen, Alizarin und Rubiacin, der erstere der einzige ist, der im freien Zustande färbende Eigenschaften besitzt, und dass ferner der braune Niederschlag, welcher in dem wässrigen Krappextracte durch Säuren entsteht, die Gesammtmenge dieser beiden Farbstoffe im freien Zustande enthält. Wenn man ein Stück gebeiztes Zeug mit diesem Niederschlage färbt, von welchem vorher alle überschüssige Säure entfernt worden ist, so wird die ganze Wirkung durch das in dem braunen Niederschlage enthaltene Alizarin hervorgebracht. Bringt man eine kleine Menge Kalk, Kreide, Soda oder eine alkalische, sowohl ätzende, als kohlensaure Base

zu dem braunen Niederschlage vor dem Färben, so wird die färbende Kraft bedeutend erhöht. Um diess zu beweisen, nahm ich sechs Stücke gebeizten Zeuges von gleicher Grösse. No. 1, 2 und 3 waren auf gewöhnliche Weise mit essigsaurer Thonerde, No. 4, 5 und 6 mit essigsaurem Eisenoxyde gebeizt. No. 1 und 4 wurden mit einer gewissen Menge des braunen Niederschlages gefärbt, No. 2 und 5 mit derselben Menge des braunen Niederschlages, zu welchem aber vorher eine geringe Menge von Kalkwasser gesetzt worden war, No. 3 und 6 endlich mit derselben Menge des braunen Niederschlags mit überschüssigem Kalkwasser. Das Färben selbst wurde in demselben Gefäss mit der nämlichen Quantität Wasser und mit Beobachtung eines gleichen Zeitraumes vorgenommen. Ich fand, dass No. 2 weit dunkler, voller und von weit schöner glänzendem Roth als No. 1 und No. 5 von viel intensiverer Purpurfarbe als No. 4 war, während No. 3 und 6 kaum eine Farbe zeigten. Ich will nun eine Erklärung dieser Differenzen geben. Wenn eine kleine Menge Kalk zu dem Niederschlage gebracht wird, so verbindet sich derselbe ausschliesslich mit dem Rubiacin, oder wird während des Färbeprocesses auf das Rubiacin übergetragen. Die erste Wirkung bei dem Färben besteht darin, dass sich das Alizarin mit der Thonerde oder dem Eisenoxyde der Mordants verbindet. Diese in Verbindung vereinigen sich dann mit der in der Flüssigkeit enthaltenen Verbindung des Rubiacins mit dem Kalke, wodurch eine grössere Intensität der Farben erzeugt wird. Diesen Versuch wiederholte ich mit den reinen Farbstoffen. Ich nahm zwei Stücke gebeiztes Zeug von derselben Grösse und färbte das eine mit reinem Alizarin und das andere mit derselben Menge Alizarin, zu welcher ich Rubiacin, mit Kalk verbunden, gesetzt hatte; ich fand, dass das letztere Stück weit dunkler als das erstere war. Daraus zog ich den Schluss, dass die Krappfarben stets Doppelverbindungen sind, bestehend aus Alizarin, Rubiacin, Eisenoxyd und einer alkalischen Base.

Es folgt daraus, dass das Maximum der färbenden Kraft des Krapps hervorgebracht wird, wenn sich Alizarin in freiem Zustande und das Rubiacin in einer Verbindung mit Kalk oder irgend einer alkalischen Base befindet. Wird zu viel Kalk angewendet, so verbindet sich auch das Alizarin mit demselben und macht es dadurch unfähig, an die Thonerde und das Eisen-

oxyd der Mordants zu treten. Ist die Krappwurzel auf kalkhaltigem Boden gewachsen, so enthält dieselbe einen kleinen Ueberschuss an Kalk; wird eine gewisse Menge Krapp, der so viel Zeug als möglich gefärbt hat und scheinbar alle Farbstoffe verloren haben musste, mit Schwefelsäure behandelt und diese dann vorsichtig durch Waschen entfernt, so ist die Wurzel im Stande, fast ein eben so grosses Stück als vorher zu färben; dieser Umstand wurde schon längst in der Praxis benutzt. Ich erwähne noch, dass die mit dem braunen Niederschlage, zu welchem eine kleine Menge Kalk gesetzt wurde, erzeugten Farben der Einwirkung von Seifen und Säuren, welcher alle Krappfarben ausgesetzt werden müssen, um sie zu erhöhen, besser widerstehen, als wenn kein Kalk zugesetzt worden wäre. Ich schliesse hieraus, dass die Möglichkeit im Allgemeinen, mit Krapp zu färben, durch das Alizarin gegeben ist, dass aber die Aechtheit und die Schönheit der Krappfarben dem Rubiacin zugeschrieben werden muss.

XL.

Ueber die Zusammensetzung des Orcins und der davon abgeleiteten Verbindungen.

Von

Aug. Laurent und ***Ch. Gerhardt.***

(Compt. rend. XXVII, 164.)

Für das Orcin werden gewöhnlich die von Liebig vor einigen Jahren aufgestellten Formeln angenommen. Nach denselben ist:

das trockne Orcin $C_{16}H_{16}O_4$ *);

das krystallisirte Orcin $C_{16}H_{16}O_4 + 3$ Aq.

Auf den ersten Anblick scheinen diese Formeln vollständig in Uebereinstimmung zu sein mit den Umwandlungen, aus denen das Orcin entsteht, namentlich mit der Bildung des Orcins aus

*) C = 75; H = 6,25; O = 100.

dem Lecanorin. Wenn man indessen die Analysen von Dumas und die neuen von Schunck und Will, mit denen die von Dumas fast identisch sind, mit den Formeln vergleicht, so müsste, wenn die Formeln richtig sind, bei der Analyse des trocknen Orcins ein Verlust von beinahe 3 p. C. Kohlenstoff stattgefunden haben. Der Eine von uns stellte daher bereits vor zwei Jahren*) folgende Formeln auf:

Trocknes Orcin $C_7H_8O_2$;

krystallisirtes Orcin $C_7H_8O_2 + Aq$.

Es stimmen dieselben nicht allein mit den Analysen des Orcins überein, sondern auch mit denen des Lecanorins und den übrigen krystallisirbaren Producten.

Wir haben ein neues Product erhalten, welches die Richtigkeit jener Formeln beweist, nämlich das Bromorcin, welches in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und leicht durch Einwirkung des Broms auf Orcin erhalten wird.

Es besteht aus:

$$C_7H_5Br_3O_2.$$

Es ist dadurch merkwürdig, dass das Kali dasselbe sogleich zu einer tief braun-violetten Flüssigkeit auflöst. Wir fanden darin 23,1 % C. Die Rechnung erfordert 23,2.

Wäre die Formel von Liebig richtig, so würden wir einen Fehler von 2 % begangen haben, in demselben Sinne, wie es bei der Dumas'schen Analyse stattgefunden hätte.

Unsere Formeln bringen das Orcin in die Salicylreihe; sie machen es isomer mit Piria's Saligenin. Der hohe Preis des Orcins hat uns leider verhindert, Versuche darüber anzustellen, ob dasselbe in seinen Metamorphosen sich den Salicylverbindungen anschliesse.

Zwischen dem Orcin und seinen krystallisirbaren Derivaten besteht nach unseren Formeln folgender Zusammenhang:

Lecanorin giebt, mit Barythydrat gekocht, Kohlensäure und Orcin;

$$\underbrace{C_{16}H_{14}O_7}_{\text{Lecanorin}} + H_2O = 2\,(CO_2 + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}})$$

Pseuderythrin. Durch Kochen mit Alkohol und einem Alkali giebt das Lecanorin Kohlensäure, Orcin und Pseuderythrin:

*) *Comptes rendus des Travaux de Chimie, 1845, 286.*

$$\underbrace{C_{16}H_{14}O_7}_{\text{Lecanorin}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = CO_2 + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_{10}H_{12}O_4}_{\text{Pseuderythrin.}}$$

Die kochenden Alkalien verwandeln das Pseuderythrin in Kohlensäure, Alkohol und Orcin:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_4}_{\text{Pseuderythrin}} + H_2O = CO_2 + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin.}}$$

Die Formeln des Pseuderythrins und Lecanorins stimmen gänzlich mit den Analysen von Schunck, Liebig, Kane, Rochleder und Heldt überein. Das Orcin stimmt nach dieser Formel eben so sehr mit der Analyse von Dumas überein:

$$\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + O_3 + NH_3 = 2H_2O + \underbrace{C_7H_5NO_3}_{\text{Orcein.}}$$

XLI.

Ueber Oenanthal, dessen Verbindungen und Zersetzungsproducte.

Von

Thomas Georg Tilley.

(Philosophic. Magazine, XXXIII, p. 81.)

Die flüchtige Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Oeles von *Ricinus communis* erhalten wird, besteht nach Bussy aus einer dem Aldehyd analogen Substanz, die zu der Oenanthylsäure in derselben Beziehung steht, wie das Aldehyd zur Essigsäure. Bussy analysirte das Oenanthal und beschrieb die von ihm angewendete Methode zur Darstellung desselben, ohne diese Substanz weiter zu untersuchen. Sie lässt sich leicht in reinem Zustande und in reichlicher Menge durch einfache Destillation des Ricinusöles darstellen. Das übergehende Oel ist mit einer beträchtlichen Menge Wasser gemischt und wird damit nochmals destillirt. Durch diesen Process wird das Oenanthal von verschiedenen mit Wasser nicht flüchtigen fetten Säuren getrennt, es ist aber sehr unrein und mit Acrolein und anderen

ıbstanzen unbekannter Natur vermischt. Um das Acrolein aus-
scheiden, das ausserordentlich flüchtig ist, wird die Flüssigkeit
ı Wasserbade bei 100° erhitzt und ein Strom Kohlensäuregas
ndurch geleitet, bis der bekannte und starke Geruch dieser
ıbstanz vollständig verschwunden ist. Die Temperatur wird
rauf in einem Oelbade bis auf 155° gesteigert, wobei die Flüs-
ıkeit anfängt zu sieden; das Sieden wird unterhalten, bis un-
fähr zwei Drittheile überdestillirt sind. Das Product der Destilla-
ın ist reines Oenanthal, welches noch Spuren von Wasser ent-
lt, das dasselbe in beträchtlicher Menge auflöst; es wird von
nselben durch Chlorcalcium befreit.

Dieses so erhaltene Oenanthal besitzt alle von Bussy be-
hriebenen Eigenschaften, die Analysen stimmten mit denen die-
s Chemikers überein.

0,2570 Grm. gaben 0,6795 Kohlensäure und 0,2940 Wasser,
ıs in hundert Theilen entspricht:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,81	14	73,68
Wasserstoff	12,66	14	12,28
Sauerstoff	13,59	2	14,04.

Das Oenanthal siedet bei 155° C. und wird durch längeres
eden etwas zersetzt, nimmt dabei eine braune Farbe und eine
ure Reaction an, während der Siedepunct sich steigert; diess
ıdet sogar einigermaassen in einer Kohlensäureatmosphäre statt.
ıssy fand den Siedepunct des Oenanthals bei 155—158°,
ıche Differenz durch die oben angegebene Beobachtung er-
ärt wird.

Einwirkung der Salpetersäure auf Oenanthal.

*Nitracol, Nitracholsäure, Cholacrol, Oenanthylsäure, Ca-
ronsäure* und *Oxalsäure.*

Wenn man durch Destillation in einem Kohlensäurestrome
reinigtes Oenanthal tropfenweise in eine Retorte fallen lässt,
elche concentrirte Salpetersäure enthält, so ist die Einwirkung
ne sehr heftige und die Oxydation geht sogleich vor sich. In
ır Vorlage findet man ein Gemenge von Oenanthylsäure, Ca-
onsäure und Nitracol, während in der Retorte, in starker Sal-
ıtersäure gelöst, Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure
ırückbleiben.

Nitracol. Dieser Körper wurde von Redtenbacher unter

den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Chololdinsäure entdeckt; er scheint sich häufig bei Einwirkungen ähnlicher Natur zu erzeugen und veranlasst gelbe Färbung, die man beim Neutralisiren der erhaltenen sauren Producte mit einem Alkali bemerkt. Wird Oenanthal mit Salpetersäure destillirt, so findet sich Nitracol in der Vorlage, mit fetten Säuren gemischt und in Salpetersäure gelöst. Wird diese Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine Schicht Oel aus, die auf der Oberfläche schwimmt, und zu gleicher Zeit fallen schwere ölige Tropfen in der Flüssigkeit zu Boden. Diese schweren Tropfen erscheinen nach dem Waschen als eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem, so starkem Geruche, dass die Schleimhäute der Nase beim Riechen dieser Flüssigkeit häufig inflammirt werden.

Bei 100° im Wasserbade erhitzt, zersetzt es sich und es geht salpetrige Säure mit einer anderen Substanz über, welche Redtenbacher *Cholacrol* nannte. Mit ätzendem Kali gemischt, nimmt er sogleich eine gelbe Farbe an und nach kurzer Zeit bilden sich Krystalle, während ein Oel, das schwerer als Wasser ist, ungelöst zurückbleibt. Diese Krystalle sind ohne allen Zweifel das von Redtenbacher erhaltene *nitracolsaure Kali*, für welches er folgende Formel fand:

$$C_2HN_4O_9 + KO.$$

Cholacrol. Diess ist ein Zersetzungsproduct des Nitracols durch die Einwirkung der Alkalien und bleibt in Gestalt eines schweren Oeles zurück, wenn Nitracol mit Aetzkali gemischt wird. Es ist hell, etwas gelblich, dickflüssig und in concentrirtem Zustande von weniger intensivem Geruche als das Nitracol; verdünnt, hat es einen schwachen Zimmtgeruch.

Seine Formel fand Redtenbacher:

$$C_8H_5N_2O_{13};$$

die geringe Menge dieser Substanz gestattete mir nicht, dieselbe zu analysiren, durch ihre Eigenschaften und ihren so charakteristischen Geruch fällt aber jeder Zweifel über ihre Natur hinweg.

Oenanthylsäure. Das saure Oel, welches sich beim Verdünnen der zur Oxydation angewendeten Salpetersäure mit Wasser ausscheidet, ist ein Gemenge von Oenanthylsäure mit Capronsäure. Diese Säuren werden durch Destillation mit Wasser gereinigt und mit Baryt neutralisirt. Bei der Neutralisation wird

die Flüssigkeit gelb, welche Färbung durch die Gegenwart des nitracolsauren Salzes der zur Sättigung angewendeten Base herrührt. Die Barytsalze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, darauf in dieser Flüssigkeit gelöst und abgedampft, bis ein leichtes Häutchen auf der Oberfläche erscheint; die Flüssigkeit wird dann zum freiwilligen Krystallisiren hingestellt. Der önanthylsaure Baryt erscheint in Gestalt lancettförmiger Blättchen, zuweilen dick und hart, zuweilen aber auch in seidenartigen Vegetationen gruppirt. So lange als sich Krystalle von der beschriebenen Form absetzen, so lange wird die Flüssigkeit abgedampft; fangen aber an Haufwerke von Krystallen zu erscheinen, so wird die Flüssigkeit decantirt.

Der önanthylsaure Baryt wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, die erhaltenen Krystalle wurden analysirt und die schon in meiner vorigen Abhandlung angegebene Zusammensetzung bestätigt gefunden; dieselbe stimmt mit den Analysen von Redtenbacher, Bussy und Williamson überein.

I. 0,2950 Grm. Salz gaben 0,145 kohlensauren Baryt.

II. 0,2255 Grm. Salz gaben 0,112 kohlensauren Baryt.

III. 0,4430 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6910 Kohlensäure und 0,2680 Wasser.

Daraus folgt:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,52		14	42,98
Wasserstoff	6,72		13	6,51
Sauerstoff	12,26		3	11,76
Baryt	38,50	38,23	1	38,75.

Diese Substanz besteht demnach aus reinem önanthylsaurem Baryt*).

Capronsäure. Wenn sich aus der Lösung der gemengten Salze kein önanthylsaurer Baryt mehr absetzt, so werden die erscheinenden Haufwerke von prismatischen Krystallen abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie wurden analysirt.

0,2790 Grm. Salz gaben 0,1500 kohlensauren Baryt.

---

*) Ich gab in einer früheren Abhandlung über die Oenanthylsäure an, dass önanthylsaures Silberoxyd bei der Destillation als Zersetzungsproducte ein Oel und eine krystallinische Substanz gäbe. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Bei einem wiederholten Versuche fanden sich als Producte dieses Processes Oenanthylsäure und eine geringe Menge einer braunen theerartigen Substanz.

0,4110 Grm. Salz gaben 0,5855 Kohlensäure und 0,2180 Wasser.

Daher:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	38,83	12	39,22
Wasserstoff	5,89	11	5,99
Sauerstoff	13,48	3	13,08
Baryt	41,82	1	41,80.

Es ist klar, dass diese Krystalle aus capronsaurem Baryt bestanden. Mit Berücksichtigung der Bildung der Capronsäure bei dieser Oxydation glaubte ich zuerst, dass *Capronal* unter den Destillationsproducten des Ricinusöls vorkommen möchte. Ich suchte vergeblich darauf unter den ungefähr bei 135° siedenden Producten; durch meine Analysen gelangte ich zu dem Resultat, dass die flüchtigeren Theile dieses Oeles ihre grössere Flüchtigkeit einer Beimischung von Acroleïn und wahrscheinlich von Faraday's Wasserstoffbicarburet verdanken. Die Bildung von einem Atom Oxalsäure und einem Atom Wasser erklärt die Gegenwart der Capronsäure unter den Oxydationsproducten des Oenanthals:

$$C_{14}H_{14}O_2 + 7O - (C_2O_4H + HO) = C_{12}H_{12}O_4,$$

einem Atome Capronsäurehydrat.

Oxalsäure wurde in der Retorte in Salpetersäure aufgelöst gefunden.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oenanthal.

Oenanthylsäure. Wenn man Oenanthal aus einer Pipette in eine Retorte tropfen lässt, welche geschmolzenes Kalihydrat enthält, so entweicht Wasserstoffgas und es bildet sich önanthylsaures Kali. Dieses wird mit einer Säure zersetzt und die ölige Säure mit Baryt neutralisirt; das gebildete Salz ist önanthylsaurer Baryt.

0,281 Grm. Salz gaben 0,1395 kohlensauren Baryt, welches 38,57 p. C. Baryt entspricht; die Rechnung erfordert 38,75 p. C.

Wirkung von Aetzkali auf Oenanthal in der Kälte.

Oenanthylwasserstoff. Bussy und Williamson bemerkten, dass Oenanthal, wenn es mit concentrirter Kalilösung gemischt wird, eine eigenthümliche Veränderung erleidet; die erhaltenen Resultate waren aber nicht geeignet, die Natur dieser Veränderung zu erklären.

Es wurde Oenanthal mit fünf bis sechs Theilen Kalihydrat mischt und die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe ngestellt. Als dasselbe bis auf 120° erhitzt wurde, fing die üssigkeit an, dick zu werden. Nach vier und zwanzig Stunden rde eine reichliche Menge Wasser zugesetzt und alles in die- r Flüssigkeit Lösliche entfernt. Das zurückbleibende Oel wurde t einer neuen Menge Wasser gemischt und destillirt; es geht r äusserst schwierig mit den Wasserdämpfen über, nach meh- n Tagen und nachdem eine grosse Menge Wasser verdampft rden ist, ist die Destillation beendigt. Das mit dem Wasser ergegangene Oel ist farblos, flüssig und von schwachem Citro- ngeruche. Es siedet bei 220°, bei dieser Temperatur wird es er zersetzt, wird braun und nimmt einen andern Geruch an; ist wenig löslich in Wasser und löst eine geringe Menge die- r Flüssigkeit auf; es brennt mit heller, wenig rauchender mme. In Aether und Alkohol ist es in allen Verhältnissen lich.

Bei Bestimmung seiner Zusammensetzung waren einige Vor- chtsmaassregeln zu beobachten, um es vollständig in Kohlen- ure und Wasser umzuwandeln. Auf die gewöhnliche Art mit pferoxyd konnten keine übereinstimmenden Resultate erhalten rden und nur vermittelst freien Sauerstoffs oder der gleichzei- en Anwendung von chlorsaurem Kali gelang es, die ganze nge des Kohlenstoffs in Kohlensäure umzuwandeln. Eine und selbe Substanz gab bei drei verschiedenen Versuchen folgende weichende Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,69	77,09	78,37
Wasserstoff	12,69	12,71	13,11.

Diese Zahlen sind von einander so abweichend, dass aus en keine Formel berechnet werden kann. Es wurden Spu- n von Kohle in den Glaskölbchen gefunden; um diesem Uebel- nde zu begegnen, wurde die zu verbrennende Substanz in ein ppelkölbchen in die Verbrennungsröhre gebracht, in dessen nterem Raume sich geschmolzenes chlorsaures Kali befand.

Gegen das Ende der Analyse wird ein Strom von trocknem uerstoffgas durch den Apparat geleitet. Nur auf diese Weise nnen übereinstimmende Resultate erhalten werden. Folgende

Analysen wurden mit verschiedenen Proben dieser Substanz angestellt:

I. 0,3340 Grm. gaben 0,9750 Kohlensäure und 0,3935 Wasser.

II. 0,0265 Grm. Substanz gaben 0,7720 Kohlensäure und 0,3280 Wasser.

	I.	II.	Atome.	Atomgewicht.	Berechnet.
Kohlenstoff	79,28	79,43	14	1050	79,24
Wasserstoff	13,34	13,38	14	175	13,21
Sauerstoff	7,38	7,19	1	100	7,55
	100,00	100,00		1325	100,00.

Die Formel für diese neue Substanz ist demnach $C_{14}H_{14}O$; diese Umwandlung wird erklärt, wenn man annimmt, dass drei Atome Oenanthal durch Kali in ein Atom Oenanthylsäure und zwei Atome der neuen Substanz zersetzt werden, denn:

3 Atome Oenanthal $= C_{42}H_{42}O_6$

1 Atom Oenanthylsäurehydrat $= C_{14}H_{14}O_4$

2 Atome der neuen Substanz $= C_{28}H_{28}O_2$.

Bei Prüfung der aus der Mischung des Kali's mit Oenanthal erhaltenen, oben beschriebenen alkalischen Flüssigkeit fand ich, dass dieselbe önanthylsaures Kali enthielt; durch Zusatz einer starken Säure entwickelte sich Oenanthylsäure und zwar in der Menge, welche die obige Umänderung erwarten lässt, da dieselbe wohl das Drittheil des angewendeten Oenanthals betrug.

Diese Veränderung ist der analog, welche stattfindet, wenn feuchtes Chlorgas durch Bittermandelöl geleitet wird, wobei sich die Verbindungen BzO, HO + 2BzH oder benzoësaures Benzoylhydrür bilden. In dem vorliegenden Falle wird die gebildete Substanz durch die grössere Verwandtschaft des Kali's zur Oenanthylsäure zersetzt, und die oben beschriebene Verbindung, welche ich *Oenanthylhydrür*, $C_{14}H_{13}O + H$ nenne, wird frei. Oenanthal kann deshalb betrachtet werden als eine Verbindung von Oenanthylsäure mit Oenanthylwasserstoff.

Als ich mit der Untersuchung dieser Substanz beinahe zu Ende war, kam mir eine Abhandlung von Williamson (Annalen der Chemie und Pharm. LXI, S. 38) über denselben Gegenstand zu Handen. Zwischen den von diesem Chemiker gefundenen Resultaten und den in meiner Abhandlung angeführten Zahlen findet ziemliche Aehnlichkeit statt. Der zu geringe Kohlenstoffgehalt und die Unregelmässigkeit der erzeugten Substanz rühren theils von der Schwierigkeit der Verbrennung, theils von

der Gegenwart von Kali in der von ihm analysirten Substanz her; es war fast unmöglich, die Substanz gänzlich von dem Oel durch Waschen zu trennen, selbst nach mehrere Tage lang fortgesetztem Sieden enthielt das Oel noch Spuren von Kali.

Die Bildung von önanthylsaurem Kali ist von Williamson ebenfalls beobachtet worden.

Oenanthylwasserstoff mit oxydirenden Mitteln.

Um diese Ansicht über die wahre Natur des Oenanthylhydrürs bestätigt zu sehen, wurde dasselbe auf zwei verschiedenen Wegen oxydirt; durch Analogie des Benzoylwasserstoffs wurde vorausgesetzt, dass Oenanthylsäure als Oxydationsproduct auftreten müsste. Wird Oenanthylwasserstoff tropfenweise mit starker Salpetersäure gemischt, so wird dasselbe aufgelöst und schnell oxydirt, langsamer jedoch, als es bei dem Oenanthal der Fall war; Oenanthylsäure ist das einzige Product dieser Einwirkung.

Mit Kali erhitzt, wird das Oenanthylhydrür unter Wasserstoffentwickelung zersetzt in Oenanthylsäure und eine theerartige Substanz. Diese Einwirkung geht aber nur langsam und schwierig vor sich.

Die in beiden Fällen gebildete Säure wurde mit Baryt neutralisirt; die Eigenschaften dieses Salzes stimmten gänzlich mit denen des önanthylsauren Baryts überein.

0,223 Grm. dieses Salzes der bei der Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Säure gaben 0,1105 Grm. kohlensauren Baryt, welche 38,50 p. C. Baryt enthalten; nach der Berechnung würden 38,75 p. C. erforderlich sein. Die Constitution der Oenanthylverbindungen kann folgendergestalt betrachtet werden:

Oenanthyl $C_{14}H_{13}O$;

Oenanthylwasserstoff $C_{14}H_{13}O + H$;

Oenanthyloxyd $C_{14}H_{13}O + O$ (wasserfreie önanthylige Säure von Liebig und Pelouze);

Oenanthal $C_{14}H_{13}O + HO$;

Oenanthylsäurehydrat $C_{14}H_{13}O + O_2 + HO$.

Einwirkung des Ammoniaks auf Oenanthal.

Oenanthylammon. Wenn Ammoniakgas durch Oenanthal geleitet wird, so wird dasselbe, wie schon Bussy bemerkte, in grosser Menge absorbirt; es entwickelt sich Wärme und die

Flüssigkeit wird dick, durch fortgesetzte Einwirkung dieses Gases bildet sich aber der frühere Grad der Flüssigkeit wieder.

Zweifach-schwefelsaures Oenanthylammon. Diese Substanz hat die Zusammensetzung des Taurins, nur mit dem Unterschiede, dass die Elemente des Aldehyds durch die des Oenanthals substituirt worden sind. Wird Oenanthylammon in starkem Alkohol gelöst und ein Strom von schwefligsaurem Gase durch die Auflösung geleitet, so fällt ein krystallinisches Pulver in grossen Mengen zu Boden. Ist die alkoholische Lösung nicht zu sehr concentrirt, so setzt sich das Salz langsamer und in deutlicherer Krystallform ab. Diese Krystalle bestehen aus kleinen Prismen, welche glänzend weiss sind und in der Sonne schimmern. Sie sind in Alkohol und Wasser wenig löslich, mehr aber in ersterem als in letzterer Flüssigkeit; ein Theil derselben kann durch Abdampfen wieder erhalten werden, zum grössten Theile aber werden sie zersetzt. Wenn sie mit Wasser in der Kälte gemischt werden, so zersetzen sie sich allmählig; beim Erhitzen mit dieser Flüssigkeit geht die Zersetzung noch weit schneller vor sich, es entwickelt sich Oenanthal und die Flüssigkeit enthält zweifach-schwefligsaures Ammoniak. Bei Gegenwart von starken Säuren geht die Zersetzung noch schneller vor sich. Auf einem Platinblech erhitzt, schmilzt das Salz, giebt weisse Dämpfe, schwärzt sich und verbrennt zuletzt mit Flamme; die Dämpfe haben den Oenanthalgeruch.

Zur Schwefelbestimmung wurde das zweifach-schwefligsaure Oenanthylammon in einer weiten Platinschale mit starker, von schwefelsaurem Kali völlig freier Kalilösung erwärmt, das Wasser verdampft und der Rückstand mit salpetersaurem Kali geglüht. Diese Methode bietet keine Schwierigkeiten dar, vorausgesetzt, dass die Platinschale gross genug ist, um allem Verlust durch Spritzen begegnen zu können. Der Stickstoff wurde als Ammoniumplatinchlorid bestimmt.

0,2270 Substanz gaben 0,340 schwefelsauren Baryt;

0,2210 Substanz gaben 0,2400 Ammoniumplatinchlorid,

aus welchen Zahlen sich die untenstehende rationelle Formel ableiten lässt:

	Gefunden.	Atome.		
Kohlenstoff	—	14	= 1050,0	43,08
Wasserstoff	—	17	= 212,5	8,7
Sauerstoff	—	6	= 600,0	24,6
Stickstoff	6,8	1	= 175,0	7,1
Schwefel	16,8	2	= 400,0	16,4
			2437,5.	

Die rationelle Formel ist:

$$C_{14}H_{13}O, SO_2 + SO_2, NH_4O.$$

Diese Verbindung kann betrachtet werden als Doppelsalz, bestehend aus schwefligsaurem Oenanthal und schwefligsaurem Ammoniumoxyd.

Die Aehnlichkeit zwischen dieser Substanz und dem Taurin ist interessant; der mit Taurin isomere Körper, den Redtenbacher

$$C_4H_8O, SO_2 + SO_2NH_4O$$

zusammengesetzt fand, entsprechen dieser Substanz, nur sind in letzterer die Elemente des Aldehyds durch Oenanthal ersetzt.

Ich hielt es nicht für nöthig, den Kohlenstoff und Wasserstoff in dieser Verbindung zu bestimmen, da der Schwefel als schweflige Säure und der Stickstoff als Ammoniumoxyd berechnet, unmittelbar die Natur dieser Substanz bestimmen; die grosse Annäherung der durch den Versuch gefundenen Mengen dieser Elemente mit den durch die Berechnung gelieferten lässt über die Richtigkeit obiger Formel keinen Zweifel übrig.

Ich war eben im Begriff, ausführlichere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen, und hatte Verbindungen sehr interessanter Natur durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf Oenanthal dargestellt, als in der Stadt, in welcher ich mich aufhielt, einer jener politischen Aufruhre ausbrach, an welchen unsere Zeit so reich ist. Das Laboratorium, worin ich arbeitete und welches sich in einer sehr ausgesetzten Lage befand, wurde gestürmt und alles darin Enthaltene beim Aufruhr zertrümmert. Instrumente und alle Substanzen meiner Untersuchung wurden in Stücke zerschlagen und nur mit Mühe konnte ich mich selbst in Sicherheit bringen. In Folge dieses Vorfalles muss ich mich wegen der Unvollkommenheit gegenwärtiger Abhandlung entschuldigen; ich werde aber so bald als möglich die Untersuchung fortsetzen.

XLII.

Ueber den Cyansäure-Aether und dessen Derivate.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. XXVII, 241.)

Der cyansaure Aether bildet sich zu gleicher Zeit mit dem cyanursauren, wenn man cyansaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt. Es ist sehr leicht, beide Aetherarten von einander zu trennen; der erstere ist sehr flüchtig, der mit ihm isomere kocht bei einer sehr hohen Temperatur.

Durch mehrere Rectificationen über Chlorcalcium gereinigt, stellt der cyansaure Aether eine sehr leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, von sehr reizendem Geruche, der das heftigste Thränen hervorruft. Er ist leichter als Wasser; seine Dampfdichte ist gefunden zu 2,4; seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch $C_6H_5NO_2 = C_2NO, C_4H_5O = 4$ Vol. Dampf.

Behandelt man den cyansauren Aether mit flüssigem Aetzammoniak, so löst er sich unter Wärmeentwickelung auf und durch Verdunstung der Flüssigkeit erhält man schöne prismatische Krystalle, welche bestehen aus $C_6H_8N_2O_2$; es sind also einfach die Elemente des Ammoniaks hinzugetreten, ohne dass eine Ausscheidung von Wasser stattgefunden hätte. Die Krystalle sind sehr leicht schmelzbar, sehr löslich in Wasser und Alkohol; mit kochendem Kali behandelt, entwickeln sie Ammoniak.

Durch das Wasser wird der cyansaure Aether auf eine sehr merkwürdige Weise verändert, welche gewissermaassen an die Umwandlung erinnert, welche die Cyansäure selbst erleidet. Es entwickelt sich Kohlensäure und der Aether verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche durch Auflösung in Alkohol oder Wasser leicht zu reinigen ist. Die Zusammensetzung dieses neuen Stoffs wird ausgedrückt durch die Formel $C_{10}H_{13}N_2O_2$. Die Reaction, die durch denselben entsteht, kann leicht *durch folgende* Gleichung erklärt werden:

$$2C_6H_5NO_2 + 2HO = 2CO_2 + C_{10}H_{12}N_2O_2.$$

Ich habe gleichfalls einen cyansauren Holzäther gefunden $= C_4H_3NO_2 = C_2NO, C_2H_3O$. Man erhält die Verbindung durch Destillation von cyansaurem Kali mit holzätherschwefelsaurem Alkali. Es ist ein sehr flüchtiger Körper, den man gleichfalls durch Destillation von dem gleichzeitig sich bildenden, viel weniger flüchtigen cyanursauren Methyloxyd trennen kann. Mit Ammoniak giebt auch dieser Aether eine krystallisirende Verbindung $C_4H_6N_2O_2$; Wasser zerlegt ihn sofort in Kohlensäure und einen festen, krystallisirbaren Körper, der mit dem ammoniakalischen cyansauren Aether isomerisch ist.

$$2C_4H_3NO_2 + 2HO = 2CO_2 + C_6H_9N_2O_2.$$

Man sieht, beide Aetherarten geben Verbindungen, welche bis auf einen gewissen Punct dem Harnstoff in der Zusammensetzung sich nähern. Tritt nämlich zu dem Harnstoff ein Aeq. Methylen C_2H_2 oder dessen Elemente, so entsteht daraus der Körper $C_4H_6N_2O_2$, welcher dem Harnstoff in der Essigreihe entspricht. Es würde diess ein dem Harnstoff homologer Körper sein. Die Krystalle, welche entstehen durch Behandlung des cyansauren Methyloxyds mit Ammoniak, sind nichts Anderes. Fügen wir zu dieser Verbindung noch einmal die Elemente des Methylens C_2H_2, so steigen wir in der Reihe der Homologen eine Stufe höher, wir erhalten $C_6H_8N_2O_2$, den Harnstoff der Metacetylreihe. Diese Verbindung wird auf die beiden oben angegebenen Arten erhalten. Durch Behandlung des cyansauren Aethers mit Wasser entsteht der dem Harnstoff homologe Körper der Valerianreihe.

Man sieht, dass diese Stoffe eine Reihe bilden, die sich sehr leicht um zwei Glieder vermehren lässt, wenn man das cyansaure Amyloxyd darstellt. Wenn man indessen diese Stoffe von der Seite ihrer Constitution und ihrer chemischen Eigenschaften betrachtet, so erscheint es zweifelhaft, dass die Analogie, welche die Formeln uns darbieten, sich erhalte. Ich fand nämlich, dass die Verbindung, welche man durch Zerlegung des cyansauren Aethers durch Ammoniak und die des cyansauren Methyloxyds durch Wasser erhält, trotz ihrer gleichen Zusammensetzung nicht identisch sind; sie sind nur einander isomer. Ich möchte die erstere Verbindung dem Harnstoff anreihen, die zweite in die Classe der Körper setzen, welche man unter dem

Namen der Amethane bezeichnet und welche, wie die Aether, mit einem Amidid verbunden zu betrachten sind.

Die Formel $C_6H_6N_2O_2$ kann auf folgende zwei Arten zerlegt werden:

C_2HO, C_4H_5O, NH_3; C_2NO, C_2H_3O, C_2H_3 (NH_2).

Die erste dieser Formeln ist die des Harnstoffs, in welcher 1 Aeq. Wasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Aether; die zweite ist eine Verbindung von cyansaurem Methyloxyd, verbunden mit Methylamid. Eben so kann man die Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_2$ betrachten als cyansaures Aethyloxyd, mit Aetheramid verbunden, $= C_2NO$, C_4H_5O, C_4H_5 (NH_2).

Harnstoff $= C_2H_4N_2O_2 = C_2NO$, HO, NH_3;

Ammonik. cyans. Methyloxyd $= C_4H_6N_2O_2 = C_2NO$, C_2H_3O, NH_3 (Acetylharnstoff?);

Ammoniak. cyans. Aethyloxyd $= C_6H_8N_2O_2 = C_2NO$, C_4H_5O, NH_3 (Metacetylharnstoff?);

Methylcyamethan $= C_6H_8N_2O_2 = C_4H_3NO_2 + C_2H_3$ (NH_2);

Aethylcyamethan $= C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5NO_2 + C_4H_5$ (NH_2).

XLIII.

Preisaufgaben.

Die physikalisch-mathematische Classe der Königlichen Academie der Wissenschaften zu Berlin wünscht eine genaue chemische Untersuchung und Vergleichung von Früchten im unreifen und reifen Zustande. Es erscheint zweckmässig, solche Früchte auszuwählen, welche in beiden Zuständen auffallende Verschiedenheiten zeigen. Zuerst wird eine genaue chemische Untersuchung reifer und unreifer Früchte im Allgemeinen, und zwar derselben Pflanze, verlangt. Dann eine Nachweisung, in welchen Theilen der Frucht die gefundenen Bestandtheile vorkommen; auch welche Veränderungen die festen und flüssigen Theile beim Reifen mögen erlitten haben; und endlich physiologische Beobachtungen, welche Einwirkungen durch Wärme, Licht, Feuchtigkeit, Entblätterung, Ringeln und Einschnitte in das Holz des

Stammes oder auch der Zweige hervorgebracht werden. Dass der Verfasser auf das Rücksicht nehme, was vor ihm über diesen Gegenstand geliefert wurde, wird erwartet. Der Termin der Einsendung der Beantwortungen unter den bekannten Bedingungen ist der 1. März 1851. Die Entscheidung über dieselben und die Zuerkennung des Preises von Hundert Ducaten wird in der öffentlichen Sitzung zum Andenken an Leibnitz im Juni desselben Jahres bekannt gemacht werden.

Physikalische Preisaufgabe der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien.

Es sind die Erscheinungen der geleiteten Wärme auf eine mit der Erfahrung übereinstimmende Weise aus zulässigen Grundsätzen zu erklären.

Von einer genügenden Bearbeitung dieser Aufgabe erwartet die Academie, dass durch Versuche und Rechnung nachgewiesen werde, auf welchen Hergang die Fortpflanzung der Wärme im Innern der Körper beruht; nach welchen Gesetzen sie vor sich geht, und, sofern diese Gesetze mit der thermischen Vibrationstheorie in Einklang zu bringen sind, welchen Sinn die Ausdrücke „freie und gebundene Wärme, Wärmecapacität" u. s. w. im Geiste dieser Hypothese haben?

Für die Abhandlung, welche als die genügendste befunden wird, ist der Preis von Tausend Gulden Conventions-Münze bestimmt, welcher in der Sitzung vom 30. Mai 1850 zuerkannt wird. Die um den Preis werbenden Abhandlungen sind spätestens bis Ende December 1849 der Academie zu übergeben.

Literatur.

Commentar zur preussischen Pharmakopoe nebst Uebersetzung des Textes. Nach der sechsten Auflage der *Pharmacopoea borussica* bearbeitet von Dr. Friedrich Mohr etc. Vierte Lieferung (Schluss des ersten Bandes). Braunschweig, bei F. Vieweg und Sohn. 1848.

Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Von Justus Liebig. Braunschweig, bei F. Vieweg und Sohn. 1848.

Guinon, Note sur l'emploi du Sucre pour préserver les chaudières à vapeur des incrustations salines. Lyon 1847.

Regnault, Cours élémentaire de Chimie. 2. partie. Métaux.

Dr. J. C. Strahl und Nath. Lieberkühn, Harnsäure im Blut und einige neue constante Bestandtheile des Urins. Nephrotomische und chemische Untersuchungen. Berlin, Alb. Förstner. 1848.

Millon, Éléments de Chimie organique, concernant les applications de cette Science à la Physiologie animale. T. II.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen; ausgeführt unter Prof. G. J. Mulder's Leitung im Laboratorium zu Utrecht. A. d. Holl. v. Dr. Joh. Müller, Fürstl. Waldeck'schem Medicinalrath. Berlin 1848.

Th. Schramm, Examinatorium der Chemie. Erster Theil. Unorg Chem. Tübingen 1848.

Casselmann, Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie, für Gymnasien, Realschulen und zum Selbstunterricht. Zweiter Cursus. Erste Hälfte. Wiesbaden 1848.

Fr. Döbereiner, Grundriss der Chemie, besond. Abdr. aus Döbereiner's „deutsches Apothekerbuch." Zweiter Theil. Stuttgart 1848. 1 Thlr. 24 Ngr. (Die anorganische Chemie nimmt 380, die organische 90 Seiten ein.)

Fr. A. Walchner, Bergrath in Carlsruhe, die Chemie, volksfasslich und in Beziehung auf die Gewerbe und das bürgerliche Leben bearbeitet. Bd. 1. Anorganische Chemie. Stuttgart 1849. 3 Thlr. 12 Ngr.

Ein Theil der praktischen Lehrbücher der gemeinnützigsten Wissenschaften zur Selbstbelehrung und Fortbildung für Leser aller Stände.

Duflos, Grundriss der pharmakologischen Chemie. A. u. d. T.: Pharmakologische Chemie, oder die Lehre von den chem. Arzneimitteln und Giften. Ergänzungsband, welcher für die Besitzer der ersten Ausgabe des Handb. der pharm. Chem. die gesammten Bereicherungen der zweiten Ausgabe umfasst. Breslau 1848.

XLIV.

Ueber die ätherischen Oele.

Von

Ch. Gerhardt.

(Annales de Chim. et de Phys. XXIV, 96.)

In mehreren früheren Abhandlungen legte ich die Resultate der Untersuchungen der ätherischen Oele des Alants, des römischen Kümmels, des Baldrians und des Esdragons nieder, in gegenwärtiger Arbeit will ich die Resultate der Untersuchung des Kamillen- und Rautenöles anführen.

Römisches Kamillenöl.

Das ätherische Oel der römischen Kamille *(Anthemis nobilis)* ist grünlich und von angenehmem Geruche, es beginnt bei ungefähr 160° überzudestilliren, der Siedepunct steigt aber nach und nach bis auf 180°, ja selbst bis auf 190°; bei letzterer Temperatur bleibt der Siedepunct constant, mehr als zwei Drittheile des ätherischen Oeles gehen bei dieser Temperatur über. Gegen das Ende steigert sich die Temperatur bis auf ungefähr 210°, diese Temperaturerhöhung wird aber durch die Gegenwart einer gewissen Menge einer harzigen Substanz und keineswegs durch ein weniger flüchtiges Oel hervorgebracht, das in den letzten Antheilen zurückbliebe. Im Gegentheil kann man mit Hülfe von Kali nachweisen, dass die zuerst und die zuletzt überdestillirenden Antheile dieselben Reactionen geben und folglich aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Die Siedepuncte beider Portionen liegen einander so nahe, dass sie durch Destillation nicht getrennt werden können.

Ich führe die Analyse dreier Antheile des Oeles an, die zwischen 200° und 210° aufgefangen worden waren.

I. 0,376 Grm. Substanz gaben 1,042 Kohlensäure und 0,358 Wasser.

II. 0,398 Grm. Substanz gaben 1,118 Kohlensäure und 0,382 Wasser.

III. 0,3585 Grm. Substanz gaben 1,000 Kohlensäure und 0,348 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,57	76,61	76,00
Wasserstoff	10,57	10,66	10,78
Sauerstoff	13,86	12,73	13,22
	100,00	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung scheint einen einzigen Körper anzudeuten, ich fand aber später, dass das analysirte Oel eine stark saure Reaction zeigte und sich in sofern wie die ersten Antheile verhielt, als es mit Kali eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff gab.

Es ist bekannt, dass Kali oft mit günstigem Erfolg angewendet werden kann, um in ätherischen Oelen enthaltene Kohlenwasserstoffe von damit gemengten sauerstoffhaltigen Oelen zu trennen; so gelang es mir z. B., die Kohlenwasserstoffe des römischen Kümmelöles und des Baldrianöles in reinem Zustande darzustellen. Die sauerstoffhaltigen Principe der ätherischen Oele nehmen den Charakter einer Säure an und verbinden sich mit dem Kali, während der Kohlenwasserstoff in reinem Zustande abgeschieden wird.

Kalilösung ist auf Kamillenöl ohne Einwirkung. Erhitzt man dieses Oel gelinde mit gepulvertem festem Aetzkali, so gesteht das Ganze zu einer gallertartigen Masse,ohne dass irgend eine Gasentwickelung stattfände. Wasser zu dieser Gallerte gesetzt, scheidet das ätherische Oel in unveränderter Gestalt ab. Anders verhält es sich, wenn man die gallertartige Masse längere Zeit erhitzt, oder wenn man anstatt des festen Kali's eine weingeistige Kalilösung anwendet.

In beiden Fällen säuert sich das sauerstoffhaltige Oel, während der Kohlenwasserstoff freigemacht wird.

Angelicasäure.

Schmilzt man Kamillenöl mit überschüssigem Kali, so bläht sich die Masse in Folge von Wasserstoffentwickelung beträchtlich auf und es condensirt sich zu gleicher Zeit eine Flüssigkeit von sehr angenehmem Citronengeruche; dieselbe besteht aus einem Kohlenwasserstoffe, auf welchen ich sogleich zurückkommen werde.

Wird das Kalisalz mit Schwefelsäure übersättigt, so entweichen stechende, der Benzoësäure ähnliche Dämpfe, die sich leicht in Gestalt schöner Nadeln verdichten.

Letztere krystallisiren leicht aus Wasser und sind sehr schmelzbar. Sie schmelzen in heissem Wasser und die Lösung giebt beim Sieden scharfe Dämpfe.

0,366 der geschmolzenen Säure gaben 0,801 Kohlensäure und 0,263 Wasser.

Diese Zahlen geben die Zusammensetzung der von Meyer und Zenner (Annalen der Chemie und Pharm. LV, 317) aus der Angelicawurzel erhaltenen Angelicasäure.

Sie gaben in der That:

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	8,0
Sauerstoff	32,3
	100,0.

Die Formel der Angelicasäure

$$C_{10}H_8O_4$$ *)

erfordert:

C_{10}	60	60,0
H_8	8	8,0
O_4	32	32,0
	100	100,0.

Diese Säure ist Ursache der sauren Reaction des Kamillenöles und scheint sich in demselben durch einfache Oxydation des sauerstoffhaltigen Antheils gebildet zu haben.

Baldriansäure.

Läßt man Kamillenöl einige Minuten lang mit einer weingeistigen Kalilösung sieden, so wird der sauerstoffhaltige Antheil an das Kali gebunden und der Alkohol enthält nur noch den oben erwähnten Kohlenwasserstoff gelöst. Derselbe wird eben so wie der Alkohol durch Destillation getrennt und der Rückstand, nach dem Trocknen, durch Schwefelsäure zersetzt. Durch letztere scheidet sich eine ölartige Säure ab, welche den Geruch und ausserdem alle Eigenschaften der Baldriansäure zeigt.

---

*) Die Aequivalente des Herrn Gerhardt sind hier in die gewöhnlichen umgeändert.

D. Redact.

Ich führe zwei Versuche an, welche die Identität beweisen werden.

I. Eine gewisse Quantität der ölartigen Säure wurde mit kohlensaurem Baryt behandelt, das so erhaltene lösliche Barytsalz wurde durch starke Concentration krystallinisch. Nachdem es abgedampft und bei 170° bis 180° getrocknet worden war, wurde es in schwefelsaures Salz verwandelt.

1,115 Grm. gaben 0,773 schwefelsauren Baryt, entsprechend 40,5 p. C. Baryum.

Die Formel des baldriansauren Baryts erfordert:

C_{10}	60	
H_9	9	
Ba	68	40,3
O_4	32	
	169.	

II. Ein anderer Antheil der Säure wurde mit Ammoniak übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es entstand ein reichlicher, käsiger Niederschlag, der durch ruhiges Stehenlassen in der Flüssigkeit krystallinisch wurde. Er wurde mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,408 Grm. gaben 0,217 metallisches Silber, entsprechend 51,9 p. C. Silber.

Die Formel des baldriansauren Silberoxydes erfordert:

C_{10}	60	
H_9	9	
Ag	108	51,7
O_4	32	
	209.	

Es ist zu bemerken, dass die durch eine weingeistige Kalilösung und Kamillenöl erhaltene Baldriansäure gewöhnlich eine gewisse Menge von Angelicasäure enthält, die schon in dem rohen Oele fertig gebildet enthalten ist; es muss deshalb die aus dem Kalisalze abgeschiedene ölartige Säure von Neuem mit der Vorsicht rectificirt werden, die Flüssigkeit kaum bis zum Sieden zu erhitzen. Auf diese Weise bleibt die Angelicasäure in dem Rückstand und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt schöner Nadeln ab.

Der Kohlenwasserstoff.

Wir sahen oben, dass beim Behandeln des ätherischen Oeles *mit festem* Kali oder einer weingeistigen Kalilösung ein Oel aus-

geschieden wird, auf welches Kali nicht einwirkt. Um dieses Oel völlig trocken zu erhalten, muss es über Kalium rectificirt werden, da sich Chlorcalcium darin in kleiner Menge löst und eine krystallinische Verbindung erzeugt, welche das Wasser zersetzt.

Hat man eine weingeistige Kalilösung zur Verseifung des Kamillenöles angewendet, so setzt man Wasser zu dem Gemenge, um das fragliche Oel abzuscheiden, sättigt darauf die Flüssigkeit mit Chlorcalcium und hebt das Oel mittelst einer Pipette ab.

In vollkommen reinem Zustande ist das Oel von sehr angenehmem Citronengeruche, eben so wie das Cymen des römischen Kümmelöles. Sein Siedepunct ist auch bei 175°, folgende Analyse beweist aber, dass beide Oele nicht identisch sind.

I. 0,365 Grm. Substanz gaben 1,175 Kohlensäure und 0,393 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	87,8
Wasserstoff	11,8.

Dieses Oel zeigt demnach die Zusammensetzung der Camphene; in der That, die Formel:

$$C_{20}H_{16}$$

verlangt:

C_{20}	120	88,2
H_{16}	16	11,8
	136	100,0.

Ich überzeugte mich ferner, dass dieses Oel mit rauchender Schwefelsäure keine gepaarte Verbindung giebt, während das Cymen mit Leichtigkeit eine solche erzeugt.

Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Theiles.

Ich gab schon oben an, dass es unmöglich ist, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil in reinem Zustande abzuscheiden, da derselbe, unter dem Einfluss von Kali, Angelicasäure und Baldriansäure bildet; selbst wenn man nur die zuletzt überdestillirenden Antheile des ätherischen Oeles auffängt, so enthalten dieselben doch stets Kohlenwasserstoff. Die durch das Kali hervorgebrachten beiden Reactionen zeigen jedoch die Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Princips auf positive Weise an, wie ich auch sogleich beweisen werde.

Angelicasäure und Baldriansäure enthalten denselben Kohlenstoff C_{10}, erstere Säure enthält zwei Wasserstoff mehr als die letztere. Bei der Bildung des baldriansauren Salzes wirkt das Kali direct auf das ätherische Oel ein, ohne dass Gasentwickelung stattfindet, während die Bildung des angelicasauren Salzes von Wasserstoffentwickelung begleitet ist. Demzufolge muss der sauerstoffhaltige Antheil des Kamillenöles

$$C_{10}H_8O_2$$

enthalten, weil

baldriansaures Kali $C_{10}H_8O_2 + O_2(HK) = C_{10}H_9O_4, K$;

angelicasaures Kali $C_{10}H_8O_2 + O_2(HK) = C_{10}H_7O_4, K + 2H$.

Ich überzeugte mich übrigens, dass sich das baldriansaure Salz nicht in angelicasaures umwandelt; ich schmolz reines baldriansaures Kali mit überschüssigem Kali bei 300° und etwas darüber (diese Temperatur ist weit höher als die, bei welcher sich das angelicasaure Salz bildet) und es fand durchaus keine Gasentwickelung statt.

Die Gegenwart der freien Angelicasäure in dem Kamillenöl bietet ausserdem eine Stütze der vorstehenden Formel, da

$$\text{Angelicasäure } C_{10}H_8O_2 + 2O = C_{10}H_8O_4.$$

Ich führe endlich noch einen Beweis an; da der Kohlenwasserstoff des ätherischen Oeles $C_{20}H_{16}$ oder $C_{10}H_8$ und die ebenfalls darin enthaltene freie Säure auch $C_{10}H_8$ enthält, so versteht es sich, dass in dem rohen Kamillenöle stets das Verhältniss C_{10} zu H_8 gefunden werden muss, welches auch sonst die Verhältnisse von Säure, Kohlenwasserstoff und darin enthaltenem sauerstoffhaltigem Oele sein mögen und zu welcher Zeit der Destillation auch das Oel aufgefangen worden sei. Vergleicht man die drei oben angeführten Analysen, so wird man in allen dasselbe Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff finden.

Das Mittel dieser drei Analysen giebt:

Kohlenstoff $76{,}6 : 6 = 12{,}68$ Aequiv. Kohlenstoff;

Wasserstoff $10{,}6 : 1 = 10{,}6$ Aequiv. Wasserstoff.

Es verhält sich $12{,}68 : 10{,}6 = 10 : 8{,}2$, oder ungefähr $10 : 8$, da bei den Analysen gewöhnlich ein geringer Verlust von Kohlenstoff und ein geringer Ueberschuss an Wasserstoff stattfindet.

Eine andere Analyse, welche dasselbe Resultat gab, war die *eines* von der Behandlung des ätherischen Oeles mit geschmol-

zenem Kali herrührenden Productes, das noch eine geringe Menge des sauerstoffhaltigen, nicht angegriffenen Antheiles enthielt.

0,340 Grm. dieses Productes gaben 1,071 Kohlensäure und 0,360 Wasser, entsprechend:

Kohlenstoff 85,88 : 6 = 14,32 Aequiv. Kohlenstoff;
Wasserstoff 11,73 : 1 = 11,73 Aequiv. Wasserstoff;
Sauerstoff 2,39.

Eben so wie bei den vorstehenden Analysen haben wir:

14,32 : 11,73 = 10 : 8,2.

Im Angesicht dieser Thatsachen halte ich einen Zweifel an der Richtigkeit der oben entwickelten Formel für unmöglich.

Ich bemerkte einmal bei der Rectification des römischen Kümmelöles, welches ein wenig Alkohol enthielt, dass die letzten Antheile der Destillation vollkommen blau waren; diese Färbung erhielt sich acht Tage lang, nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Es ist mir unbekannt, ob das gewöhnliche Kamillenöl (*Matricaria chamomilla*) dieselben Bestandtheile wie das römische Kamillenöl enthält, es ist jedoch bemerkenswerth, dass die von Bornträger*) angestellten Analysen des ersteren Oeles zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff dasselbe Verhältniss von $C_{10}H_8$ zeigen; Bornträger hat daraus keine Formel abgeleitet.

Rautenöl.

Das ätherische Oel der Raute (*Ruta graveolens L.*) ist vor einigen Jahren von Will**) analysirt worden; dieser Chemiker betrachtete dasselbe als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffes, enthaltend:

$$C_{28}H_{28}O_3.$$

Diese Formel würde ihm zufolge vier Volumen Dampf entsprechen.

Da eine derartige Zusammensetzung mit den von Laurent und mir aufgestellten Gesetzen über die Formeln organischer Verbindungen nicht im Einklange stand, so stellte ich einige Versuche mit diesem Körper an. Anfänglich hatte ich den Plan, dieses Oel einer vollständigen Untersuchung zu unterwerfen, ich

*) Annal. d. Chemie und Pharm. XLIX, S. 243.
**) Ebend. XXXV, S. 235.

verzichtete aber darauf, als ich erfuhr, dass sich Cahours mit demselben Gegenstande beschäftigte.

Das Rautenöl beginnt bei 218° zu sieden, nach und nach steigert sich aber die Temperatur bis auf 236°, bei welcher Temperatur der Siedepunct ziemlich constant bleibt. In rectificirtem Zustande siedet es bei 233°. Die Analyse der ersten Antheile des Oeles gab mir folgende Resultate:

0,478 Substanz gaben 1,361 Kohlensäure und 0,550 Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	77,65
Wasserstoff	12,80
Sauerstoff	9,55
	100,00.

Diese Zahlen drücken ohne Zweifel die Zusammensetzung eines Gemenges aus, da sie mit keiner Formel übereinstimmen. Begnügt man sich aber, das letzte Drittheil der Destillation des Oeles aufzufangen, so erhält man einen vollkommen bestimmten Körper, wie auch aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,431 Substanz gaben 1,212 Kohlensäure und 0,499 Wasser.

II. 0,355 Substanz gaben 1,002 Kohlensäure und 0,411 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	76,69	76,95
Wasserstoff	12,87	12,85
Sauerstoff	10,4	10,20
	100,0	100,00.

Daraus folgt die Formel:

$$C_{20}H_{20}O_2,$$

letztere erfordert:

C_{20}	120	76,92
H_{20}	20	12,84
O_2	16	10,24
	156	100,00.

Demzufolge ist der sauerstoffhaltige Antheil des Rautenöles dem Pfeffermünzstearopten isomer, ich habe diess auch schon vor langer Zeit ausgesprochen, indem ich mich dabei auf Will's Untersuchungen stützte. Der Ueberschuss an Kohlenstoff, der bei der Analyse der ersteren Antheile zu bemerken ist, rührt jedenfalls von der Gegenwart einer kleinen Menge eines Kohlenwasserstoffes her, der sich in allen ätherischen Oelen findet.

Cahours hat entdeckt, dass das Rautenöl durch Kälte er-

starrt, und die Analyse der Krystalle stimmt mit den von mir erhaltenen Resultaten vollkommen überein; für die Dichtigkeit des Dampfes erhielt er die Zahl 5,83, welche zeigt, dass die Formel:

$$C_{20}H_{20}O_2$$

zwei Volumen Dampf entspricht.

Wenn man Rautenöl mit Kalikalk mengt, so findet eine Verbindung statt. Erhitzt man das Gemenge bis über den Siedepunct des Rautenöles, z. B. bis auf 290°, so ist keine Gasentwickelung zu bemerken. Der Rückstand ist gelblich; in Chlorwasserstoffsäure gelöst, giebt er ein Harz, mit einer grossen Menge unveränderten Oeles gemischt.

Leitet man Rautenöl über geschmolzenes Chlorzink, so wird ersteres angegriffen und giebt zuletzt einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung ich bis jetzt noch nicht bestimmt habe.

Folgender Versuch gab mir eine dem Rautenöl isomere, vielleicht polymere Substanz. Ich löste den sauerstoffhaltigen Theil in dem drei- bis vierfachen Volumen gewöhnlichem Alkohol und leitete durch die Lösung Chlorwasserstoff im Ueberschusse.

Als das Gemenge braun und rauchend geworden war, trennte ich durch Destillation die flüchtigsten Antheile und mengte den Rückstand mit Wasser. Es schied sich dadurch ein Oel ab, das nach dem Rectificiren von höchst angenehmem Obstgeruch war, der sich vollkommen von dem so unangenehmen des Rautenöles unterschied. Dieses neue Oel siedete jedoch bei derselben Temperatur, nämlich zwischen 230—235°; durch Kali wurde es nicht angegriffen.

Nach Verlauf einiger Zeit erstarrte es bei einer Temperatur, bei welcher das Rautenöl noch ganz flüssig ist; die Krystalle schmelzen bei + 13°.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse:

0,403 Substanz gaben 1,140 Kohlensäure und 0,470 Wasser, entsprechend:

Kohlenstoff	77,10
Wasserstoff	12,95
Sauerstoff	9,95
	100,00.

Diese Zahlen sind ziemlich dieselben, die ich bei der Analyse des Rautenöles erhielt.

Die Krystalle lösen sich in der Kälte leicht in concentrirter Schwefelsäure, die sich dadurch kaum färbt; erhitzt man das Gemenge, so bildet sich eine gepaarte Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist. Das Rautenöl erzeugt keine ähnliche Verbindung.

Die Zusammensetzung des Rautenöles entspricht der Zusammensetzung des Aldehydes der Caprinsäure. Das Oel zeigt ferner mit salpetersaurem Silberoxyd die den Aldehyden eigenthümliche Reaction, eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ist fast ohne alle Einwirkung selbst in der Siedehitze, ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd wird aber schnell bei dieser Temperatur reducirt, das Oel bedeckt sich mit einem spiegelnden Häutchen und die Wände nehmen ebenfalls ein spiegelndes Aussehen an.

Diese Reduction des salpetersauren Silberoxydes brachte mich auf den Gedanken, Rautenöl müsse durch oxydirende Mittel Caprinsäure, oder doch mindestens ein Homolog derselben geben. Ich muss noch bemerken, dass der eben erwähnte isomere Körper keine Reduction des salpetersauren Silberoxydes zeigte.

Einwirkung von Salpetersäure; Erzeugung von Caprinsäure und Pelargonsäure.

Salpetersäure oxydirt Rautenöl in der Siedehitze schnell; das unter diesen Umständen erhaltene Product ist eine ölige Säure, die alle Eigenschaften der von Pless in den Blättern des *Pelargonium roseum W. K.* gefundenen und der von Redtenbacher*) durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhaltenen Pelargonsäure besitzt. Mässigt man die Reaction dadurch, dass man die Concentration der Salpetersäure vermindert, so lässt sich auch eine kohlenstoffreichere Säure als die Pelargonsäure, nämlich die Caprinsäure erhalten. Cahours führt in einer Notiz über das Rautenöl an, er habe daraus eine Säure von der Formel:

$$C_{20}H_{20}O_4$$

dargestellt, welcher er den Namen *Rutinsäure* giebt; ich glaube, dass dieselbe Caprinsäure ist.

*) Annal. d. Chem. LIX, S. 41.

Die Resultate meiner Versuche sind folgende. Ich erhitzte einen Theil Rautenöl mit einem Theil Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, bei gelinder Temperatur. Anfänglich war die Reaction ziemlich lebhaft und die Substanz musste vom Feuer entfernt werden; dessenungeachtet ging die Reaction eine Viertelstunde bis eine halbe Stunde ohne Mitwirkung von äusserer Wärme fort; ich liess darauf sieden und cohobirte zu verschiedenen Malen, bis fast keine rothen Dämpfe mehr sich zeigten. Ich goss die Flüssigkeit ab, wusch dieselbe mit Wasser und behandelte dann mit Kalilauge; dadurch schied sich eine gewisse Menge eines nicht sauren Oeles von ungemein scharfem Geruche ab. Die Kalilösung wurde durch Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich eine ölige Säure abschied, diese war jedoch mit einer harzigen Substanz verunreinigt, welche alle Salze färbte und sie fast unkrystallisirbar machte; die Säure musste deshalb durch Destillation gereinigt werden. Die rectificirte Säure wurde mit Aetzbaryt behandelt, mit kaltem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Baryts gewaschen und darauf in Alkohol gekocht. Die filtrirte Lösung gesteht durch Krystallisiren zu einer Masse, die aus weissen, perlmutterartigen Blättchen besteht.

Verschiedene Krystallisationen gaben dasselbe Salz. Bei einer andern Gelegenheit hatte ich einen Theil Rautenöl, einen Theil Säure und drei Theile Wasser auf einander einwirken lassen; alle diese Krystallisationen hatten genau die Zusammensetzung der ersteren.

I. 1,045 Grm. im Wasserbade getrocknetes Salz gaben 0,445 kohlensauren Baryt.

II. 1,014 Grm. einer anderen Krystallisation gaben 0,446 kohlensauren Baryt.

III. 0,478 Grm. einer dritten Krystallisation gaben 0,208 kohlensauren Baryt.

IV. 1,162 Grm. einer anderen Darstellung gaben 0,599 schwefelsauren Baryt.

V. 1,234 Grm. einer neuen Krystallisation gaben 0,540 kohlensauren Baryt.

Diese Bestimmungen geben in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Baryum	30,2	30,4	30,2	30,2	30,3.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Zusammensetzung des pelargonsauren Baryts überein. Die Formel desselben:

$$C_{18}H_{17}O_3 + BaO$$

erfordert:

C_{18}	108	
H_{17}	17	
O_4	32	
Ba	68	30,2
	225.	

Dieses Salz wurde in siedendem Wasser gelöst und die Lösung dann filtrirt, da ein grosser Theil des Salzes ungelöst zurückblieb. Der grösste Theil des Salzes hatte sich beim Erkalten abgesetzt, es wurde deshalb die Lösung von Neuem unter Zusatz von etwas Wasser gekocht und salpetersaures Silberoxyd hinzugesetzt. Es entstand auf diese Weise ein weisser, sehr voluminöser Niederschlag, der mit siedendem Wasser gewaschen und, bei 160° getrocknet, analysirt wurde.

I. 0,526 Grm. Substanz gaben 0,775 Kohlensäure und 0,300 Wasser.

II. 0,560 Grm. Substanz gaben 0,229 Silber.

Daraus folgt in Procenten:

Kohlenstoff	40,3
Wasserstoff	6,4
Silber	40,8
Sauerstoff	12,4
	100,0.

Diess ist genau die Zusammensetzung des pelargonsauren Silberoxydes:

$$C_{18}H_{17}O_3 + AgO.$$

Diese Formel würde erfordern:

C_{18}	108	40,7
H_{17}	17	6,4
O_4	32	40,7
Ag	108	12,2
	265	100,0.

Als eine gewisse Menge des pelargonsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, schied sich die Pelargonsäure an der Oberfläche in Gestalt eines farblosen Oeles ab, dessen Geruch an den der Buttersäure erinnerte. Dieselbe wurde *während* der Nacht fest (es war Januar und ziemlich kalt) und

den Tag darauf wieder flüssig, als die Temperatur des Laboratoriums + 10° betrug.

Die Pelargonsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch in hinreichender Menge, um Lakmuspapier zu röthen. Sie lässt sich unverändert bei erhöhter Temperatur destilliren.

In Ammoniak zertheilt und gelinde erhitzt, giebt die Pelargonsäure eine gallertartige und durchscheinende Masse, die man für Kieselerde halten könnte; in der Wärme und auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser löst sich diese Masse wieder auf und giebt eine milchige Lösung, wie Seifenwasser; beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte, die dem Stärkekleister ähnelt und in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Eine weingeistige Lösung dieses pelargonsauren Ammoniaks wurde mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gemischt; es bildete sich ein reichlicher, blaugrüner, in siedendem Alkohol löslicher Niederschlag. Dampft man die weingeistige Lösung ab, so sieht man, nachdem der grösste Theil des Alkohols ausgetrieben worden ist, ölartige grüngefärbte Tropfen, die beim Erkalten fest werden; durch Sieden mit Alkohol setzt dieser Körper nach dem Erkalten krystallinische, braungrüne Körner von pelargonsaurem Kupferoxyd ab.

0,579 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,112 Kupferoxyd, entsprechend 19,3 p. C. Kupfer.

Demnach scheint das pelargonsaure Kupferoxyd, eben so wie seine Homologe, bei 100° noch Krystallwasser zurückzuhalten; vorstehende Bestimmung entspricht wenigstens der Formel:

$$C_{18}H_{17}O_3 + CuO + Aq.$$

Diese Formel erfordert:

C_{18}	108,0	
H_{17}	17,0	
O_4	32,0	
Cu	31,8	19,2
Aq	18,0	
	206,8.	

Vorstehende Untersuchungen setzen die Bildung der Pelargonsäure durch Oxydation des Rautenöles ausser allen Zweifel; da letztere jedoch C_{20} enthält, so ist es augenscheinlich, dass die Pelargonsäure nicht das unmittelbare Product dieser Oxydation ist.

Ich habe in der That bei zwei Operationen ein Barytsalz

erhalten, das in Alkohol weit weniger löslich als das pelargonsaure Salz war, es blieb stets nach dem Auflösen des letztern zurück.

0,852 Grm. dieses weniger löslichen Salzes gaben 0,435 schwefelsauren Baryt, entsprechend 28,2 p. C. Baryum.

Diese Menge entspricht genau der Zusammensetzung des caprinsauren Baryts:

$$C_{20}H_{19}O_3 + BaO.$$

Diese Formel erfordert:

C_{20}	108	
H_{19}	19	
O_4	32	
Ba	68	28,4
	227.	

Die aus diesem Salze durch Schwefelsäure abgeschiedene ölige Säure ist von deutlichem Bockgeruche. Ich habe meine Untersuchungen über diesen Körper nicht weiter fortgesetzt, da die Untersuchungen Cahours's dieselben Resultate geben; aber auch aus den meinigen geht hervor, dass die Oxydation des Rautenöles durch Salpetersäure nicht bei einer einfachen Aufnahme von Sauerstoff stehen bleibt. Bei einer Operation erhielt ich ein Barytsalz, das noch weit löslicher als pelargonsaurer Baryt war und augenscheinlich einem minder kohlenstoffhaltigen Homolog angehörte.

Schlüsse.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgt:

I. Dass das römische Kamillenöl ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$ aus der Classe der Camphene mit einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{10}H_8O_2$ ist, welches letztere das Aldehyd der Angelicasäure bildet.

Letzteres verwandelt sich durch Schmelzen mit Kali in Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$ und durch die Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung in Baldriansäure $C_{10}H_{10}O_4$.

II. Das Rautenöl besteht zum grössten Theile aus einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{20}H_{20}O_2$, das sich wie das Aldehyd der Caprinsäure verhält.

Durch Behandeln mit Salpetersäure verwandelt es sich entweder *direct* in Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_4$, oder in weniger kohlen-

stoffhaltige Homologe, unter denen die Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ am häufigsten auftritt.

XLV.

Ueber die chemische Natur des Wachses.

Von

B. C. Brodie.

(Philosophic. Mag. XXXIII, p. 217.)

I. Ueber eine neue Säure des Bienenwachses, die Cerotinsäure.

Im Sommer des Jahres 1845, während ich zu Giessen in Liebig's Laboratorium studirte, unternahm ich auf Liebig's Veranlassung die Analyse gewisser Wachssorten, die das Resultat eines von Gundlach in Cassel angestellten Versuchs waren, bei welchem Bienen mit verschiedenen Zuckerarten gefüttert worden waren. Es ist nicht meine Absicht, hier diese Analysen anzuführen, und ich erwähne dieses Umstandes nur deshalb, weil ich dadurch zu der Untersuchung angeregt wurde, welche ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe.

Verschiedene Chemiker vor mir unternahmen ähnliche Untersuchungen. Die Geschichte einer in der Natur so verbreiteten und so allgemein angewendeten Substanz wie des Wachses war von jeher ein interessantes Feld. Erst neuerdings ist der Wissenschaft ein neues Interesse an dieser Substanz daraus erwachsen, dass wiederholte Versuche lehrten, das Wachs werde in den Organen der Bienen erzeugt und bilde sich in dem Körper dieser Insecten durch eine merkwürdige Umwandlung des Zuckers; die Kenntniss der wahren Bedingungen dieser Umwandlung wird hoffentlich einiges Licht verbreiten über die Bildung der Fette und die Art, auf welche die fortwährende Ersetzung der animalischen Structur durch vegetabilische Producte vor sich geht. Um zu einer genauen Kenntniss zu gelangen, ist es vor Allem nöthig,

die chemische Natur der gebildeten Producte einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Es sind aber in diesen Untersuchungen wenig Fortschritte gemacht worden; ich kann mit wenig Worten die allgemein bekannten Resultate anführen, die ich durch meine Versuche bestätigt fand.

Es steht fest, dass Wachs durch Alkohol in zwei Körper zerlegt wird, die Cerin und Myricin genannt wurden, dass durch die Einwirkung von Kali auf Wachs eine oder mehrere Säuren und ausserdem eine nicht verseifbare Substanz, das Cerain, erhalten werde und dass man endlich durch trockne Destillation des Wachses flüchtige Oele, festen Kohlenwasserstoff und eine Säure erhalte, die man ihrer Aehnlichkeit wegen für Margarinsäure gehalten hat.

Diess sind die bestimmten Thatsachen. Das hohe Atomgewicht der genannten Substanzen und die unvermeidlichen Fehler der Analyse haben es leicht gemacht, Formeln dafür aufzustellen.

Es ist nicht meine Absicht, alle von den Chemikern aufgestellten Ansichten über die Natur des Wachses anzuführen. Ich erwähne jedoch eine, besonders von einigen französischen Chemikern vertheidigte Theorie, die ich zwar nicht annehme, welche ihrer Wahrscheinlichkeit und ihrer Urheber wegen angeführt werden muss. Man könnte glauben, dass die Frage über die Stelle, welche das Wachs bei der Classification chemischer Körper einzunehmen hat, entschieden sei. Lewy fand, dass Cerin, der in Alkohol löslichere Theil des Wachses, durch Oxydation vermittelst Kalk und Kali in Stearinsäure umgewandelt werden könne. Er befolgte die Methode, die von Dumas mit so vielem Erfolge für die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure, des Fuselöles der Kartoffeln in Baldriansäure und viele ähnliche Umwandlungen ausgeführt worden ist. Er erklärte diese Reaction, indem er für das Cerin die Formel $C_{68}H_{68}O_4$ annahm. Nach dieser Hypothese giebt das Cerin bei seiner Umwandlung in Stearinsäure drei Aequivalente Wasserstoff ab und nimmt drei Aequivalente Sauerstoff auf; die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$C_{68}H_{68}O_4 + 3HO = C_{68}H_{68}O_7 + 3H = (\text{Stearinsäure} + 3H)$,

und das Cerin ist als das Aldehyd der Stearinsäure zu betrachten.

Gerhardt hat diese Ansicht aufgefasst und erweitert. Von der Ansicht ausgehend, dass Cerin und Myricin isomere Körper seien — was, beiläufig gesagt, durch keinen Versuch bestätigt ward und doch fast allgemein von den Chemikern angenommen wird —, fand er, dass Myricin, welches bei weitem den grössten Theil des Wachses ausmacht, als das Metaldehyd derselben Säure zu betrachten sei, und schliesst aus der in einer besonderen Abhandlung *„Faits pour servir à l'histoire de la cire des abeilles"* niedergelegten Hypothese auf den Ursprung der Producte der trocknen Destillation dieser Substanz. Die Theorie Lewy's stimmt hinlänglich mit den Analysen der in Frage stehenden Körper und den Beziehungen seiner Formeln überein. Ich muss aber bemerken, dass, wenn man die Analyse nach den neuen Atomgewichten berechnet, diese Formel eine neue Untersuchung verlangt, ehe sie allgemein angenommen werden kann. Die Resultate Lewy's weichen in vieler Beziehung von meinen Untersuchungen ab und ich muss gestehen, wenn die Uebereinstimmung der Analysen und des Schmelzpunctes der durch Oxydation des Cerins erhaltenen Substanz mit der Analyse und dem Schmelzpuncte der Stearinsäure ein sicheres Kennzeichen für die Identität beider Substanzen ist, dass ich mir ein solches Abweichen unserer Resultate nicht erklären kann. Wachs steht jedenfalls in einer merkwürdigen Beziehung zu Fett, aber ich kann die Ansicht Lewy's über die Natur dieser Substanz nicht theilen und kann mich nicht mit den unzureichenden Beweisen seiner Theorie zufrieden geben. Jeder Chemiker, der irgend wie in Untersuchungen geübt ist, weiss, wie trügliche Kriterien der Schmelzpunct und die Analyse für die Reinheit und Identität von Substanzen sind. Die Trennung dieser Classe von Körpern durch Krystallisation ist schwierig und die analytische Methode zeigt uns oft gleiche procentische Zusammensetzung zweier Substanzen mit ganz verschiedener chemischer Formel. Das von Lewy analysirte Cerin scheint keine chemisch reine Substanz gewesen zu sein und es muss folglich jede aus den Reactionen dieser Substanz gefolgerte Theorie in sich selbst zerfallen; ich glaube, dass Lewy bei sorgfältigerem Verfahren eine Substanz von anderem Schmelzpuncte und anderer Zusammensetzung gefunden haben würde. Vergeblich habe ich in den über das Wachs veröffentlichten Abhandlungen Lewy's und Gerhardt's das Detail der Darstellung

und Analyse des Salzes dieser sogenannten Stearinsäure, so wie hinreichende Versuche gesucht, welche letzteren allein bei Säuren von so hohem Atomgewicht einen Ausdruck ihrer Constitution rechtfertigen. Bis ein solches Salz dargestellt sein wird, muss es bezweifelt werden, ob die fragliche merkwürdige Oxydation wirklich stattgefunden hat.

Ich werde die Resultate der Untersuchung über die Natur des Wachses in drei Abtheilungen veröffentlichen. Gegenwärtige Abhandlung enthält eine Untersuchung des sogenannten Cerins, d. h. des in siedendem Alkohol mehr löslichen Theils des Bienenwachses. Der zweite Theil wird die chemische Constitution des chinesischen Wachses behandeln, eine Substanz, die dem Ansehen und den Eigenschaften nach wesentlich von dem Bienenwachse, wie es uns die Natur liefert, abweicht und welche dennoch derselbe Körper zu sein scheint. In einem dritten Theile werde ich die Natur des andern Bestandtheiles des Bienenwaches, des Myricins, betrachten. Ich muss bemerken, dass ich, um von der Reinheit des zu folgenden Versuchen angewendeten Wachses überzeugt zu sein, dasselbe selbst aus den Bienenstöcken gewann. Es war in den Jahren 1845 und 1846 von Bienen in der Grafschaft Surrey bereitet worden. Dieses Wachs wurde stets zur ersten Darstellung einer Substanz angewendet, zu weiteren Versuchen bediente ich mich zuweilen eines auf anderen Wegen erhaltenen Wachses.

Cerotinsäure.

Wenn man bei 62—63° C. schmelzendes Wachs mit siedendem Alkohol behandelt, so wird ein grosser Theil desselben aufgelöst; wird dieses Verfahren wiederholt, so beträgt die Menge der aufgelösten Substanz fünf oder sechs Mal weniger als die bei dem ersten Male aufgelöste Quantität. Durch öfteres Wiederholen der Operation wird immer noch ein Theil des Wachses gelöst. Diese Thatsache allein zeigt uns, dass eine absolute Trennung des Wachses in diese beiden Bestandtheile durch Sieden mit Alkohol und darauf folgende Krystallisation aus dieser Flüssigkeit unmöglich ist.

Eine theilweise Abscheidung kann dadurch aber leicht ausgeführt werden und man erhält durch diese Methode eine Substanz, die bei 70°—72° schmilzt, härter als der Wachsrückstand,

zerbrechlich und von etwas krystallinischer Structur ist. Wenn diese Substanz mit einer siedenden Lösung von Aetzkali gekocht wird, so wird sie mit der grössten Leichtigkeit verseift. Wird diese Seife durch eine Säure zersetzt, ein Barytsalz aus der abgeschiedenen Säure gebildet und dieses Salz getrocknet und mit Aether ausgewaschen, so wird ein gewisser Theil vom Aether aufgenommen, der nur wenig durch die Einwirkung des Kali's verändert worden ist. Diess ist die Substanz, welche man Cerain genannt hat. Ich bemerkte, dass, während aus dem Rückstande des Wachses diese Substanz in beträchtlicher Menge erhalten werden kann, das Cerin nur eine sehr geringe Menge liefert; die kleine Quantität steht zu den gebildeten Säuren in Beziehung und die Menge desselben verringert sich in dem Verhältnisse, als die Substanz gereinigt wird. Die Analyse des unverseiften Cerins stimmt mit der Analyse der aus dem Barytsalze abgeschiedenen Säure überein und die Schmelzpuncte beider differiren nur um 4—5 Centigrade. Weitere Versuche zeigten, dass dasselbe Cerin, beim Sieden mit kaustischem Baryt, mit der grössten Leichtigkeit mit diesem Körper in Verbindung tritt. Diese Thatsachen lehrten, dass die Bildung der unverseifbaren Substanz von der Gegenwart einer gewissen Menge anderer Substanzen in dem Wachs abhing und dass dieselbe nicht ein Zersetzungsproduct des Cerins war, dass aber diese Substanz nichts Anderes sei als die Säure im freien Zustande in dem Wachse. Folgende Versuche stimmen mit einigen anderen Hypothesen nicht überein.

Um diese Säure darzustellen, wird Bienenwachs mit starkem Alkohol gekocht und die heisse Lösung von dem ungelösten Rückstande abgegossen. Es ist vortheilhaft, diese Operation zwei bis drei Mal zu wiederholen. Der Niederschlag, der sich beim Erkalten aus dem Alkohol abscheidet, wird gesammelt und wiederholt mit Alkohol auf dieselbe Weise wie das Wachs selbst behandelt, bis der Schmelzpunct dieses Niederschlages bis auf 70° C. erhöht ist; über diesen Punct hinaus ist eine fernere Reinigung dieser Substanz nach dieser Methode durch Krystallisiren ausserordentlich schwierig. Diese Substanz wird nun in einer grossen Menge siedenden Alkohols gelöst. Zu dieser Lösung setzt man eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyde in Alkohol, wodurch

ein voluminöser Niederschlag erzeugt wird, der sich durch Sieden in der Mischung nicht mehr löst.

Die Lösung wird darauf bis zum Sieden erhitzt und mittelst eines heissen Wasserapparates von dem Niederschlage heiss abfiltrirt. Der Niederschlag wird noch feucht von dem Filter genommen, in eine Flasche gebracht, mit starkem Alkohol und darauf mit Aether gekocht; diese Operation wird einige Mal wiederholt, bis die durch das Filter laufende Flüssigkeit keine Substanz mehr enthält. Die ersten Antheile des Alkohols enthalten beträchtliche Mengen von Wachssubstanz, die einen niedrigeren Schmelzpunct als das Cerin und das Ansehen des vom heissen Alkohol ungelösten Rückstandes hat.

Das Bleisalz wird durch starke Essigsäure zersetzt. Die abgeschiedene Substanz wird, nachdem sie gut mit siedendem Wasser ausgewaschen wurde, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Substanz aus dem Alkohol in feinen körnigen Krystallen. Diese Substanz schmilzt bei ungefähr 78° C. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse erscheint sie krystallinisch. Bei sorgfältiger Bereitung giebt sie bei der Analyse folgende Zahlen. Die Analyse wurde mit chromsaurem Bleioxyde angestellt.

0,26 Grammen Substanz gaben 0,753 Grammen Kohlensäure und 0,307 Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,98
Wasserstoff	13,12
Sauerstoff	7,90
	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_{54}H_{54}O_4.$$

	Atomgewicht.	In 100 Theilen berechnet.
C_{54}	324	79,02
H_{54}	54	13,17
O_4	32	7,81
	410	100,00.

Es ist ausserordentlich schwierig, dieses Bleisalz vollkommen auszuwaschen. In dem vorliegenden Falle, wobei ich die grösste Sorgfalt angewendet hatte, erhielt ich eine Spur einer in Aether löslichen Substanz; ich versuchte deshalb, diese Substanz *durch Verbindung* mit Baryt und Auswaschen des Barytsalzes zu

reinigen. Auf die Analyse und den Schmelzpunct war diese Verunreinigung ohne allen Einfluss. Es erscheint rathsam, die reine Säure darzustellen durch Sieden der aus dem Beisalze abgeschiedenen Säure mit Aetzkali, Fällen des Barytsalzes mit überschüssigem Chlorbaryum und kohlensaurem Natron, Auswaschen desselben mit Aether, Zersetzen mit einer Säure und wiederholtes Umkrystallisiren der erhaltenen Substanz aus Alkohol und Aether. Die auf diese Weise erhaltene Säure schmilzt bei 78° — 79° C. und hat den nämlichen Schmelzpunct wie die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure. Sie gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,263 Grm. Substanz gaben 0,7583 Kohlensäure und 0,3085 Wasser.

II. *Andres Präparat.* 0,2615 Grm. Substanz gaben 0,7558 Kohlensäure und 0,307 Wasser.

III. 0,2612 Grm. gaben 0,7562 Grm. Kohlensäure und 0,308 Grm. Wasser.

Diese Analysen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,63	78,82	78,95
Wasserstoff	13,04	13,04	13,10
Sauerstoff	8,33	8,14	7,95
	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz dieser Säure wurde durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Es ist rathsam, einen Ueberschuss von Ammoniak anzuwenden und die Lösung siedend durch eine heisse alkoholische Lösung des salpetersauren Salzes zu fällen. Das Salz wird mit Wasser gewaschen, zuerst im leeren Raume und dann im Wasserbade ausgetrocknet.

I. 0,469 Grm. dieses Salzes gaben 1,067 Kohlensäure und 0,4315 Wasser.

II. 0,4663 Grm. dieses Salzes gaben 1,0675 Kohlensäure und 0,4273 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	62,04	62,43
Wasserstoff	10,22	10,18
Sauerstoff und Silber	27,74	27,39
	100,00	100,00.

I. 0,6566 Grm. dieses Salzes gaben 0,1413 Grm. Silber.

II. 0,6508 Grm. dieses Salzes gaben 0,1388 Grm. Silber.

III. 0,6147 Grm. dieses Salzes gaben 0,1292 Grm. Silber.
IV. 0,6641 Grm. dieses Salzes (anderes Präparat) gaben 0,1396 Grm. Silber.
V. 0,665 Grm. desselben Präparates gaben 0,1396 Grm. Silber.

Diese Bestimmungen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Silber	21,52	21,33	21,02	21,02	20,99.

Diese Analysen führen zu der Formel:

$$C_{54}H_{53}O_3, AgO.$$

	Atomgewicht.	Berechnet in 100 Theilen.
C_{54}	324,0	62,66
H_{53}	53,0	10,25
O_4	32,0	6,19
Ag	108,1	20,90
	517,1	100,00.

Cerotinäther.

Die Verbindung dieser Säure mit Aethyloxyd wird leicht durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Hindurchleiten von chlorwasserstoffsaurem Gase durch die Lösung erhalten. Diese Substanz hat das Ansehen eines weichen Wachses und schmilzt bei 59°—60° C.

I. 0,2628 Grm. gaben 0,765 Kohlensäure und 0,3094 Wasser.
II. 0,2638 Grm. gaben 0,7695 Kohlensäure und 0,3105 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	79,38	79,55
Wasserstoff	13,08	13,08
Sauerstoff	7,54	7,37
	100,00	100,00.

Um diese Zahlen zu erhalten, muss die Einwirkung lange Zeit fortgesetzt werden; sie entsprechen der Formel des Aethers:

$$C_{58}H_{58}O_4 = C_{54}H_{53}O_3 + C_4H_5O.$$

	Atomgewicht.	Berechnet in 100 Theilen.
C_{58}	348	79,45
H_{58}	58	13,24
O_4	32	7,31
	438	100,00.

Chlorcerotinsäure.

Cerotinsäure wird leicht im geschmolzenen Zustande durch Chlor angegriffen. Es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und es findet eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor statt. Folgende Substanz wurde durch Darüberleiten eines Chlorgasstro-

mes über diese Säure, die in einer kleinen Flasche im Wasserbade geschmolzen worden war, dargestellt. Die Einwirkung musste mehrere Tage lang fortgesetzt werden. Ich betrachtete die Einwirkung als vollendet, als sich keine Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelten. Die Substanz hatte eine beträchtliche Umwandlung im Ansehen erlitten, wie sie überhaupt alle Wachssubstanzen, mit denen ich arbeitete, zu erleiden pflegen.

Sie war vollkommen durchscheinend, hellgelb und von der Consistenz eines dicken Gummischleimes, war sehr klebrig und liess sich zu Fäden ziehen.

I. 0,382 Grm. dieser Substanz gaben 0,5581 Kohlensäure und 0,1752 Wasser.

II. 0,401 Grm. dieser Substanz gaben 0,5848 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,82	39,77
Wasserstoff	5,10	5,09
Chlor und Sauerstoff	55,08	55,14
	100,00	100,00.

I. 0,486 Grm. gaben nach der gewöhnlichen Methode der Analyse 1,012 Chlorsilber, entsprechend 0,249 Chlor.

II. 0,6715 Grm. gaben nach der gewöhnlichen Methode der Analyse 1,3915 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,344 Chlor.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Chlor	51,40	51,28.

Diese Analysen geben die Formel:

$$C_{54} \begin{matrix} H_{42} \\ Cl_{12} \end{matrix} O_4.$$

	Berechnet in 100 Theilen.
C_{54}	39,45
H_{42}	5,10
Cl_{12}	51,50
O_4	3,95
	100,00.

Chlorcerotinäther.

Diese letzte Substanz hat die Eigenschaften einer Säure und giebt mit Natron ein in Wasser fast unlösliches Salz. Ich stellte dieses Salz dar, analysirte dasselbe aber nicht, da es sich beim

Trocknen im Wasserbade schon zersetzte. Die Aetherverbindung dieser Säure kann auf ähnliche Weise erhalten werden wie die entsprechende Verbindung der Cerotinsäure. Die Zahlen, welche dieser Aether bei der Analyse gab, stimmen mit den der Chlorcerotinsäure und der Cerotinsäure.

Das Aussehen dieses Aethers ist dem der Säure ähnlich, aus welcher derselbe abgeleitet ist.

0,454 Grm. gaben 0,6815 Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser; diese Analyse giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,94
Wasserstoff	5,24
Sauerstoff und Chlor	53,82
	100,00.

0,650 Grm. dieser Substanz gaben 1,332 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3294 Grm. Chlor oder 50,68 p. C.

Die Formel des Aethers:

$$C_{58}\begin{matrix}H_{46}\\Cl_{12}\end{matrix}O_4$$

erfordert in 100 Theilen:

	Berechnet.
C_{58}	41,11
H_{46}	5,40
Cl_{12}	49,99
O_4	3,50
	100,00.

Diese Zahlen stimmen merkwürdig mit den gefundenen überein; es ist zu bemerken, dass diese Substanz nicht krystallisirt, oder auf irgend eine Weise gereinigt werden kann.

Destillation der Cerotinsäure.

Cerotinsäure ist flüchtig. Wird die aus dem Bleisalze durch Essigsäure abgeschiedene Säure destillirt, die Säure von dem Destillat getrennt und durch Sieden mit Kali und Waschen des Barytsalzes mit Aether gereinigt, so erhält man eine Substanz, deren Schmelzpunct nahe dem der ursprünglichen Säure liegt.

0,251 Grm. dieser Substanz gaben 0,7254 Kohlensäure und 0,2917 Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,80
Wasserstoff	13,19
Sauerstoff	8,01
	100,00.

Diese Zahlen sind genau dieselben, welche diese Substanz vor der Destillation gab.

Es entstand nun die Frage, wie es kommt, dass, wenn diese Säure wirklich flüchtig ist und dieselbe in dem Wachs in unverbundenem Zustande vorkommt, dieselbe noch nicht unter den Producten der trocknen Destillation des Wachses bemerkt worden ist, die doch schon so häufig Gegenstand der Untersuchung waren.

Es ist in Wahrheit ein merkwürdiger Fall, dass, während diese Säure, wenn sie, in reinem Zustande aus dem Bleisalze abgeschieden, erhitzt wird, unverändert überdestillirt, dieselbe Substanz, wenn sie im unreinen Zustande, wie sie durch Alkohol aus dem Wachse ausgeschieden wird und in diesem Falle mit anderen Wachssubstanzen verbunden ist, die sich durch die Hitze zersetzen, destillirt wird, selbst eine Zersetzung erleidet. Im Laufe dieser Untersuchung fand ich noch andere ähnliche Beispiele.

Ungefähr drei Unzen Cerin, deren Schmelzpunct bei 70° liegt, aus dem diese Säure durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden kann, wurden destillirt. Die ersten Antheile des Destillates bestanden fast gänzlich aus Oel, gegen das Ende der Destillation erschien eine kleine Menge einer festen Substanz. Das Oel trennte sich durch Stehen in zwei Schichten, von denen die kleinere mit einer Pipette abgehoben wurde; ihre Menge betrug ungefähr nur den ein und zwanzigsten Theil des Ganzen. Der andere Theil wurde mit Kali gekocht und dadurch eine kleine Menge der Säure abgeschieden. Die Seife wurde mittelst eines Hebers getrennt und das Oel mit Wasser ausgewaschen. Durch Waschen mit starkem Alkohol löst sich das Oel fast gänzlich und lässt nur eine geringe Menge einer festen Substanz zurück, die den Anschein von Paraffin hat. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge von Oelen von verschiedenem Siedepuncte, welche so viel als möglich von einander durch Rectification getrennt werden, während der Destillation aber den Siedepunct beständig verändern, so dass ich kein Oel von völlig constantem Siedepuncte erhalten konnte.

Es wurden drei dieser Oele, deren Siedepuncte bei 210° — 220° C., 230°—250° C. und 250°—274° C. lagen, analysirt. Bei weitem der grössere Theil des Destillates war zwischen 230° — 250° C. übergegangen. Die Resultate dieser Analysen waren:

bei dem ersten Oele:

I. 0,2676 Grm. gaben 0,826 Kohlensäure und 0,3307 Wasser;

bei dem zweiten Oele:

II. 0,2629 Grm. gaben 0,8127 Kohlensäure und 0,3325 Wasser;

bei dem dritten Oele:

III. 0,2697 Grm. gaben 0,8443 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	84,17	84,30	85,37
Wasserstoff	13,73	14,05	14,05
Sauerstoff	2,10	1,65	0,58
	100,00	100,00	100,00.

Der Sauerstoffgehalt vermindert sich demnach in dem Verhältnisse, als der Siedepunct sich steigert, so dass der letzte Antheil des Oeles fast nur aus reinem Kohlenwasserstoff besteht. Es ist unnöthig, aus diesen Zahlen eine Formel zu berechnen, ich gebe jedoch die Analyse, um die Quelle der Oele in dem Destillationsproducte des Wachses und den Grund für das Verschwinden der Cerotinsäure in jenem Producte zu zeigen.

Diese Destillationsproducte beweisen, dass eine andere Substanz als das Cerin die Quelle der Margarinsäure oder der derselben ähnlichen Säure, die in dem Wachs gefunden wurde, so wie des Paraffins, von welchem man ebenfalls Spuren bei der Destillation von unreinem Cerin bemerkt, sein muss.

Das Vorkommen von einer freien Säure in dem Wachse ist ein Factum, für welches wir in der Constitution aller bekannten Fette kein zweites Beispiel haben; alle von mir angestellten Reactionen lassen keinen Zweifel übrig, dass sich in dem Wachse diese Säure im freien Zustande befindet, es erschien mir jedoch wünschenswerth, dieselbe aus dem Wachse durch einfache Krystallisation darzustellen. Mit vieler Geduld kann diess auch in der That bewerkstelligt werden. Das von Lewy analysirte Cerin schmilzt bei 62,5° C. Ich habe nachgewiesen, dass vermittelst Alkohol die Substanz so erhalten werden kann, dass sie bei 72° schmilzt. Wenn diese bei 72° schmelzende Substanz wiederholt in einer grossen Menge Aether, aber nicht Alkohol, gelöst und umkrystallisirt wird, so kann man ihren Schmelzpunct bis auf 78° erhöhen; in diesem Zustande ist die Substanz sehr krystallinisch und hat alle Eigenschaften der nach anderen Methoden erhaltenen Säure.

0,25625 Grm. dieser Substanz gaben 0,7435 Kohlensäure und 0,3005 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,13
Wasserstoff	13,20
Sauerstoff	7,67
	100,00.

Der Schmelzpunct und die Analyse dieser Substanz stimmen mit dem Schmelzpunct und der Analyse der Cerotinsäure so vollkommen überein, dass über die Identität beider kein Zweifel übrig bleibt.

Es ist gewiss ein seltsamer Umstand, dass die Gegenwart dieser Substanz in dem Wachse der Aufmerksamkeit der Chemiker so lange entging. Das Wachs ist aber eine sehr complicirte Substanz, und um die Cerotinsäure rein zu erhalten, ist sie von vielen anderen Substanzen zu trennen, die ihre Natur und ihre Reactionen maskiren.

Sollte ein Chemiker sich veranlasst fühlen, die von mir gegebenen Resultate bestätigen zu wollen, so muss ich denselben ersuchen, genau die Methoden zu befolgen, die ich für die Darstellung und Reinigung dieser Substanz gegeben habe; denn Fehler, die in der Analyse unbeträchtlich sind und weder durch die Analyse, noch den Schmelzpunct entdeckt werden können, bekommen grosse Wichtigkeit, wenn die Umwandlungen dieser Substanz untersucht und ihr Atomgewicht bestimmt werden soll.

Der alkoholische Auszug, aus dem die Cerotinsäure herauskrystallisirt ist, enthält noch eine andere Säure, jedoch nur in sehr geringer Quantität. Wenn zu dieser Flüssigkeit eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag von einem Bleisalze; dieses Salz unterscheidet sich leicht von dem Salze der Cerotinsäure dadurch, dass es durch Sieden mit Alkohol gelöst wird und beim Erkalten sich aus der Lösung in krystallinischen Körnern abscheidet. Diese Substanz ist in sehr kleiner Menge in dem Wachse enthalten; sie gleicht in ihrem Ansehen der Margarinsäure. Ich habe diese Säure und eines ihrer Salze analysirt. Diese Versuche zeigen, dass sie sich hinsichtlich ihrer Constitution der Margarinsäure nähert, ich konnte mir aber nicht die zur hinreichenden Reinigung erforderliche Menge verschaffen, deshalb liessen sich aus den

Analysen nicht die Schlüsse ziehen, die zur Aufstellung einer Formel erforderlich gewesen wären.

Es ist wichtig, das Verhältniss der Cerotinsäure in dem Wachse, in Bezug auf die anderen Substanzen, zu wissen. Man kann diess leicht erfahren, wenn man die Lösung eines bekannten Gewichtes an Wachs mit essigsaurem Bleioxyd fällt und die Menge des entstandenen Bleisalzes bestimmt. Es ist hierbei nothwendig, um zu erfahren, welcher Gewichtsmenge der Säure in dem Wachse die gefundene Menge des Bleisalzes entspricht, das Atomgewicht derselben aus dem Bleisalze selbst kennen zu lernen. Die grösste Schwierigkeit dabei besteht darin, das Bleisalz vollkommen auszuwaschen und alles Myricin zu entfernen. Um eine vollständige Reinigung zu erreichen, war ich genöthigt, eine geringere Menge anzuwenden, als ich ausserdem wohl gebraucht haben würde. Der Versuch gelang hinreichend, um zu zeigen, dass dieses Salz ein Neutralsalz ist und ein Aeq. Blei enthält.

0,1445 Grm. dieses Bleisalzes gaben beim Verbrennen 0,032 Grm. festen Rückstand. Dieser Rückstand, mit Essigsäure übergossen und darauf getrocknet, liess 0,0065 Grm. Rückstand und verlor 0,0255 Grm., das, als Oxyd berechnet, 0,0236 Grm. Blei enthielt. Daraus folgt 0,0296 für die Gesammtmenge des in dem Salze enthaltenen Bleies. Auf hundert Theile berechnet, ergiebt sich daraus 20,48 p. C. Blei. Die Formel:

$$C_{54}H_{53}O_3 + PbO$$

erfordert 20,26 p. C., sie ist also die Formel des Bleisalzes.

Um die Menge dieser Säure in dem Wachse zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge reines gelbes Wachs in Aether gelöst und von den anhängenden Unreinigkeiten durch Filtriren befreit, darauf in Aether (Naphtaäther) gelöst und aus dieser Lösung durch in Alkohol gelöstes essigsaures Bleioxyd gefällt; es wurde dann Aether zugesetzt, um von der völligen Fällung des Salzes überzeugt zu sein, die Lösung noch heiss filtrirt und das Bleisalz auf einem Filter gesammelt und sorgfältig ausgewaschen.

1,0905 Grm. Wachs, auf diese Weise behandelt, gaben 0,3015 Grm. Bleisalz, welches, vorausgesetzt, dass es ein Neutralsalz war, 0,24 Grm. der Säure $C_{54}H_{54}O_4$ entspricht. Auf Procente berechnet, erhalten wir 22 Th. Cerotinsäure in 100 Th. Bienenwachs.

Obgleich diess die Menge der Cerotinsäure in dem von mir untersuchten Bienenwachse war, wäre es wohl möglich, dass andere Wachsproben bei der Prüfung ein anderes Resultat gäben. Verschiedene Chemiker haben nachgewiesen, dass die Gewichtsmengen des Cerins in verschiedenen Wachsproben variirten, und obgleich die Bestimmung des Cerins eine willkührliche, da kein Kriterium für seine Gegenwart oder Anwesenheit vorhanden war, so musste doch die grosse Verschiedenheit der Resultate der Chemiker in Bezug auf diesen Punct vermuthen lassen, dass die Menge der Cerotinsäure in dem Wachse eine verschiedene ist und dass es wohl ein Wachs geben könnte, das diese Substanz gar nicht enthielte. Ich meines Theils fand diese Säure in allem Bienenwachse unseres Welttheiles, das ich untersuchte *). Um zu untersuchen, ob Wachs, das unter verschiedenen Bedingungen des Klima's und der Vegetation erzeugt worden war, eine verschiedene Constitution haben könne, prüfte ich Bienenwachs von der Insel Ceylon. Dieses Wachs war weiss, glich vollkommen dem englischen Wachse und schmolz bei 63° C. Es verhielt sich in jeder Beziehung wie das englische Wachs, wie ich in einer anderen Abhandlung zeigen werde. Die Cerotinsäure war aber gänzlich abwesend. Wenn durch Ausziehen mit siedendem Alkohol ein Theil Wachs aufgelöst und zu der Lösung eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt wird, so entsteht kaum eine Spur Niederschlag.

Ein solches Variiren in der Natur des Secretes eines Insectes unter verschiedenen Lebensbedingungen ist gewiss ein merkwürdiges Factum, das nur dem merkwürdigen, von Lerch entdeckten Unterschiede in der Natur der Bestandtheile der Butter in verschiedenen Jahrgängen an die Seite gestellt werden kann. Bei seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Natur der in der Butter enthaltenen flüchtigen Säuren entdeckte dieser Chemiker, dass die Buttersäure und Capronsäure in dem einen Jahre, in einem anderen durch Vaccinsäure ersetzt sind. Diese

*) In einer Wachsart von wilden Bienen aus Wiltshire, die ich mit essigsaurem Bleioxyd auf diese Säure prüfte, konnte ich keine Spur derselben finden. Die Quantität des Wachses war übrigens so gering, dass ich damit keine weiteren Untersuchungen vornehmen konnte.

Säure kann sich durch Desoxydation leicht aus den beiden erst genannten Säuren bilden.

Buttersäure $= C_8 H_8 O_4$

Capronsäure $= \underline{C_{12}H_{12}O_4 - O}$

Vaccinsäure $C_{20}H_{20}O_7$.

Die Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$, obgleich in der Reihe der Fettsäuren noch weit von den flüchtigen Säuren der Butter entfernt, gehört unter dieselbe Reihe von Substanzen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten enthalten und, wenigstens der Theorie nach, durch Desoxydation aus Zucker und Stärke dargestellt werden können.

Es wäre von der grössten Wichtigkeit und geeignet, einiges Licht über das Gesetz zu verbreiten, nach welchem diese Substanzen in einander übergehen, wenn man untersuchte, durch welche Substanzen die Cerotinsäure in den Wachsarten, in welchen sie nicht vorkommt, ersetzt worden ist.

XLVI.

Ueber die Identität des Aposepedins und Leucins und die wahre Constitution dieser Stoffe.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. XXVII, 265.)

Proust und später Braconnot beschrieben unter den Producten der Fäulniss des Käses eine krystallisirbare Substanz, welcher der Letztere den Namen Aposepedin gab. Diese Verbindung entsteht, wenn das Caseïn der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers, der Luft und einer Temperatur von 20°—30° ausgesetzt ist; man erhält sie zuweilen in sehr bedeutender Menge, während, unter scheinbar ganz denselben Umständen, zuweilen *kaum* Spuren davon sich bilden. Schon vor mehreren Jahren habe

ich Analysen mit der Substanz angestellt und kam jetzt auf die Idee, sie mit dem Leucin zu vergleichen.

Diese Verbindung ist durch Mulder analysirt worden, welcher für sie die Formel $C_{12}H_{12}NO_4$ aufstellte. Diese Formel entspricht nicht den Vorstellungen von Laurent, welcher die Bemerkung gemacht hat, dass die Summe der Aequivalente des Wasserstoffs und Stickstoffs, welche in einer Verbindung sich befinden, immer durch 2 theilbar ist. Dagegen stimmt die Zusammensetzung bis auf 1 Aeq. Wasserstoff mit der überein, welche ich für das Aposepedin gefunden. Daher kam ich auf die Idee, beide Stoffe mit einander zu vergleichen. Die Analyse zeigte mir für beide die völlig gleiche Zusammensetzung:

1. Aposepedin, durch mehrere Krystallisationen aus Wasser gereinigt:
   0,581 Grm. gaben 0,516 Grm. Wasser, 1,176 Grm. Kohlensäure.
2. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben 0,453 Grm. Wasser, 1,009 Grm. Kohlensäure.
3. 0,535 Grm. derselben Probe gaben 48 Cb. C. feuchten Stickstoff bei 12° und 0,758 M.
4. Aposepedin, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt:
   0,476 Grm. gaben 0,424 Grm. Wasser und 0,956 Grm. Kohlensäure.
5. 0,593 Grm. gaben 53,3 Cb. C. feuchtes Stickgas bei + 10° und 763 Mm.
6. Aposepedin, aus dem salpetersauren Salze abgeschieden:
   0,433 Grm. gaben 0,397 Grm. Wasser und 0,874 Grm. Kohlensäure.
7. Leucin, erhalten durch Behandlung von Casein mit geschmolzenem Kalihydrat, durch öftere Krystallisation gereinigt:
   0,656 Grm. gaben 0,595 Grm. Wasser, 1,326 Grm. Kohlensäure.
8. 0,438 Grm. gaben 41 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 15° und 755 Mm.
9. Leucin, aus dem salpetersauren Salze abgeschieden:
   0,448 Grm. gaben 0,405 Grm. Wasser und 0,900 Grm. Kohlensäure.

	Aposepedin.						Leucin.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kohlenstoff	55,19	55,04	—	54,86	—	55,10	55,12	—	54,79
Wasserstoff	9,86	10,11	—	9,90	—	10,17	10,06	—	10,04
Stickstoff	—	—	10,63	—	10,85	—	—	10,89	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Mit diesen Analysen stimmt die Formel $C_{12}H_{13}NO_4$ überein. Diese giebt nämlich:

C_{12}	72	54,96
H_{13}	13	9,92
N	14	10,68
O_4	32	24,44
	131	100,00.

Leucin und Aposepedin sind nicht nur in ihrer Zusammensetzung identisch, sie sind es auch in allen ihren Eigenschaften. Sie verbinden sich mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zu schön krystallisirenden Salzen. Das erstere besteht aus $C_{12}H_{13}NO_4$, NO_5, HO. — Das Leucin bietet eine merkwürdige Uebereinstimmung mit dem Thialdin $C_{12}H_{13}NO_4$ dar, in welchem 4 Aeq. Schwefel den Sauerstoff des Leucins vertreten. Das salpetersaure Thialdin besteht auch aus $C_{12}H_{13}NO_4$, NO_5, HO.

Das Leucin ist ein homologer Körper vom Glycocoll. — Wenn man eine Verbindung $C_2H_3NO_4$ annimmt und dieser C_2H_2, $2(C_2H_2)$, $3(C_2H_2)$, $4(C_2H_2)$, $5(C_2H_2)$ u. s. w. hinzufügt, so bekommt man eine Reihe homologer Verbindungen, vergleichbar der Reihe, deren erstes Glied die Ameisensäure und letztes die Cerosinsäure ist. Das Glycocoll ist das zweite, das Leucin das sechste Glied der Reihe:

Glycocoll $= C_2H_3NO_4(C_2H_2)$;

Leucin $= C_2H_3NO_4(C_2H_2)_5$.

Wird das Leucin mit oxydirenden Mitteln behandelt, oder die Auflösung der Luft ausgesetzt, so zersetzt es sich, indem es einen sehr unangenehmen Geruch ausstösst; es bildet sich eine Säure, welche wahrscheinlich $C_{12}H_{12}O_6$ ist.

Das Sarkosin $C_6H_7NO_4$ ist wahrscheinlich homolog mit jenem Stoffe und liefert ohne Zweifel durch gewisse Reactionen Milchsäure $C_6H_6O_6$.

Dieselben Betrachtungen stellen Gerhardt und Laurent *an, welche* gleichfalls die Identität des Leucins und Aposepedins

durch die Analyse nachgewiesen haben *(ibid. p. 256)*. Zum Schluss stellen sie einige Bemerkungen

Ueber die homologen Verbindungen

an. Einige Chemiker wenden diese Bezeichnung an für Stoffe, deren Eigenschaften nur gewisse Analogien darbieten, sonst aber unbestimmt sind; sie wenden sie z. B. für das Zimmtöl $C_{18}H_8O_2$ und das Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ an, für das normale Benzamid $C_{14}H_7NO_2$ und das geschwefelte $C_{14}H_7NS_2$. Diese Chemiker verwechseln mit den Homologen gewisse Reihen, welche Dumas aufgestellt hat (d. Journ. XXI, S. 384) und die mit jenen in gar keinem Zusammenhang stehen.

Die Definition für die homologen Verbindungen ist folgende:

Es sind diess Kohlenstoff haltende Verbindungen, mit gleichen chemischen Functionen ausgestattet, denselben Gesetzen der Umwandlungen unterworfen und in ihrem Molecül die gleiche Quantität derselben Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w. einschliessend, jedoch n mal CH mehr oder weniger. Wenn homologe Stoffe durch dieselbe Reaction verwandelt werden, so geben sie wieder einander homologe Producte.

Herr Wurtz hat zwei ammoniakalische Cyanäther entdeckt, die unter einander zweifelsohne homolog sind; er meint, sie seien es auch mit dem Harnstoff:

$C_2H_4N_2O_2$ *) Harnstoff;

$C_4H_6N_2O_2$, $C_6H_8N_2O_2$ } ammoniakalische Cyanäther.

Jedoch damit bewiesen sei, dass diese mit dem Harnstoff homolog seien, ist erst zu beweisen, dass sie wie jener ein Alkaloïd seien, dass sie sich nach denselben Gleichungen umwandeln. Was den angeblichen Valerian-Harnstoff desselben Chemikers betrifft, der durch Einwirkung des Wassers auf den gewöhnlichen Cyanäther entstehen soll, so ist derselbe bestimmt kein Harnstoff, wenn die beiden oben erwähnten Verbindungen demselben homolog sind; denn nach den eigenen Beobachtungen des Hrn.

*) Wir haben, um Missverständnisse zu vermeiden, die Formeln, welche Herr Gerhardt anwendet, in die allgemein gebräuchlichen umgewandelt. Harnstoff bezeichnet er mit CH_4N_2O. D. Red.

Wurtz ist die Verbindung, welche man durch die Einwirkung des Wassers auf den Cyanholzäther erhält, nicht identisch mit dem ammoniakalischen Cyanäther, sondern einfach isomerisch.

XLVII.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Nitryle.

Von

A. Cahours.

(Compt. rend. XXVII, 239.)

Man weiss, dass, wenn man die Ammoniaksalze der flüchtigen Säuren, welche 4 Aequivalente Sauerstoff enthalten, einer langsamen Destillation unterwirft, der Wasserstoff des Ammoniaks eine vollständige Oxydation erleidet, während sich ein flüchtiger Körper erzeugt, welcher allen Kohlenstoff und Wasserstoff der wasserfreien Säure, mit dem Stickstoffgehalt des Ammoniaks des Salzes verbunden, enthält. Die neue Verbindung unterscheidet sich also von der wasserfreien Säure nur dadurch, dass die drei Molecüle Sauerstoff, welche diese enthält, ersetzt sind durch ein Molecül Stickstoff. Auf diese Weise erhielten Pelouze und Fehling, jener zuerst die Blausäure aus dem ameisensauren Ammoniak, dieser das Benzonitryl aus dem benzoësauren Ammoniak.

Dumas, Malaguti und Leblanc haben in einer gemeinschaftlichen Arbeit über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze und Amide eine Anzahl merkwürdiger Stoffe aufgefunden, welche für die Säuren der Gruppe des Acetyls eine Reihe von Cyanwasserstoff-Aetherarten hervorbringen, welche zu dem Alkohol gehören, der einen Grad tiefer steht als die Säure, welche der Versuch betrifft; so bringt das essigsaure Ammoniak und das Acetamid cyanwasserstoffsaures *Methylen* C(yanmethyl) hervor.

Diese Verbindungen, welche man unter dem Namen der Nitryle bezeichnet, können, indem sie 4 Aequival. Wasser aufnehmen, das ursprüngliche Ammoniaksalz, indem sie 2 Aeq. aufnehmen, das entsprechende Amid bilden.

Indem ich mich auf die Analogie, die der Wasserdampf und der Schwefelwasserstoff darbieten, stützte, so glaubte ich, es würde möglich sein, Verbindungen zu erhalten, welche den Ammoniaksalzen und den Amiden entsprächen, indessen Schwefel statt des aus dem Wasser aufgenommenen Sauerstoffs enthielten.

Benzonitryl wurde in Alkohol gelöst, welcher etwas Ammoniak enthielt, und durch die Flüssigkeit bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff geleitet; sie färbt sich dabei gelblich-braun.

Wenn man nach einigen Stunden die Flüssigkeit durch Sieden concentrirt und, nachdem man dieselbe auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft hat, mit Wasser vermischt, so setzen sich zahlreiche schwefelgelbe Flocken ab. In kochendem Wasser lösen sich dieselben völlig auf und scheiden sich langsam in schwefelgelben, seidenglänzenden langen Nadeln aus.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

0,413 Grm. gaben 0,191 Grm. Wasser und 0,927 Grm. Kohlensäure.

0,425 Grm. gaben 0,726 schwefelsauren Baryt oder 0,100 Grm. Schwefel.

0,511 Grm. gaben 44 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 10° und 762 Mm.

Diese Versuche führen zu der Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2$.

			Gef.
C_{14}	84	61,30	61,22
H_7	7	5,11	5,13
N	14	10,22	10,34
S_2	32	23,37	23,51
	137	100,00	100,00.

Es ist diess geschwefeltes Benzamid.

Mit Quecksilberoxyd behandelt, zersetzt sich die Verbindung, giebt Wasser, Schwefelquecksilber und regenerirt Benzonitryl. Mit Kalium giebt es Schwefelkalium und Cyankalium.

Das Benzamid kann also unmittelbar den Schwefelwasserstoff fixiren und mit ihm einen homologen Stoff erzeugen.

Unter Umständen beschränkt sich der Schwefelwasserstoff den Wasserstoff der Substanz abzutreten und den Schwefel ab-

zusetzen. So verhält er sich gegen das Indigblau, das Alloxan u. s. w.

Bei andern Stoffen setzt sich Schwefel ab, scheidet sich Wasser aus und fixirt sich Wasserstoff; diess ist der Fall bei den Alkaloïden und den Amid-Säuren, welche erhalten werden durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf neutrale oder saure Körper, abgeleitet durch Substitution eines oder mehrerer Molecüle von Untersalpetersäure durch ein und mehrere Molecüle Wasserstoff.

Bald entsteht Bildung von Wasser, Ausscheidung eines Theils des Stickstoffs in Form von Schwefelammonium und Erzeugung geschwefelter Alkaloïde; so bei dem Aldehyd-Ammoniak, welches Thialdin bildet.

Bald wird der ganze Stickstoff als Schwefelammonium ausgeschieden, es entsteht ein neutraler geschwefelter Körper; so ist die Reaction bei den Hydramiden.

Endlich findet wie bei den Nitrylen eine einfache Verbindung statt und eine Bildung von Stoffen, welche den Amiden entsprechen.

XLVIII.

Ueber das Pseudo-Chinin.

Von

Mengarduque.

(Compt. rend. XXVII, 221.)

Herr Pelouze besass in seinem Laboratorium ein Chinaextract von unbekanntem Ursprunge. Dieses zeigte eine dunkelrothbraune Farbe, war zerreiblich, sehr bitter, wenig in Wasser löslich, löslich in Säuren, welche es auf Art der Alkaloïde neutralisirte, um völlig salzartige Auflösungen zu bilden, die das Wasser als pechartige Masse fällte. Diese Substanz wurde auf die Weise behandelt, wie man das Chinin aus Cinchonin abscheidet; es konnte jedoch keine Spur derselben entdeckt werden,

eben so wenig das Cinchovatin*) von Manzini, jedoch war ich so glücklich, ein neues Alkaloïd aufzufinden, eine Thatsache, welche ich Herrn Pelouze ganz ausser Zweifel zu setzen vermochte.

Dieses Alkaloïd unterscheidet sich von den dasselbe begleitenden, im Extract enthaltenen Stoffen dadurch, dass es sich leichter mit den Säuren verbindet, in dem Maasse, dass es das Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt, und dass es sich kaum, selbst in kochendem Aether auflöst; diese Eigenschaften können zu seiner Abscheidung benutzt werden.

Ich kochte das Extract mit einer Salmiaklösung so lange, bis die Ammoniak-Entwickelung aufgehört hatte. Beim Erkalten setzte sich eine braune, sirupartige Substanz in Menge ab; darüber schwamm eine klare, bernsteingelbe Flüssigkeit, die abgegossen, filtrirt und durch Ammoniak gefällt wurde. — Die in gelblichen Flocken niedergeschlagene Substanz erweichte in der Wärme und backte zusammen. Die getrocknete Masse wurde mit kaltem Aether gewaschen, welcher den grössten Theil davon auflöste und ein weisses Pulver zurückliess. Diess war das neue reine Alkaloïd.

Es bietet folgende Eigenschaften dar: Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und brennt mit blauer Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen. Es ist in Wasser unlöslich und geschmacklos, löslich in Alkohol, mehr in der Wärme als in der Kälte; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es leicht in unregelmässigen Prismen. Es ist unlöslich in Aether, löslich in den mineralischen und organischen Säuren, selbst den verdünnten.

Ammoniak, Kali und Natron fällen es aus seinen Salzlösungen; das Wasser schlägt es aus der alkoholischen Lösung nieder. In Chlorwasser gelöst und sodann mit etwas Ammoniak versetzt, wird die Flüssigkeit röthlich-gelb. Chinin wird dadurch bekanntlich grün gefärbt. — Seine Lösung in Schwefelsäure kann neutral dargestellt werden, ohne auf Lakmus zu reagiren; sie schmeckt etwas bitter. Beim Abdampfen liefert sie schöne Krystalle, abgeplattete Prismen mit schiefer Endfläche. Die Lö-

*) Journ. XXVII, 42. Manzini nannte es anfangs Cinchovin, *(Compt. rend. XV, 107)*, unter welchem Namen es auch im Journ. angeführt ist. D. R.

sung in Chlorwasserstoffsäure hat alle Eigenschaften eines Salzes; sie krystallisirt aber nicht. Die Zusammensetzung ist gefunden zu:

C	76,5	76,7
H	8,1	8,2
N	10,2	10,4
O	5,2	4,7
	100,0	100,0.

XLIX.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Fuselöl der Kartoffeln.

Von

Wilhelm Hofmann.

(Annales de chimie et de physique, XXIII, p. 374.)

Herr Professor Pelouze hatte die Gewogenheit, eine Quantität Kartoffelfuselöl zu meiner Verfügung zu stellen, die hinreichend war, um die verschiedenen Versuche von Balard und Cahours wiederholen zu können. Diese Arbeit bestätigte die Genauigkeit dieser schönen Untersuchungen und ergänzt sie in Bezug auf die Einwirkung der Salpetersäure auf den Amylalkohol.

Als ich salpetrigsaures Amyloxyd nach Balard's Verfahren darstellte, erhielt ich ein Product, das bei 90° zu sieden anfing; bei fortgesetzter Destillation bemerkte ich, dass das Thermometer bis auf 145—148° stieg; diess konnte augenscheinlich nicht vom salpetrigsauren Aether herrühren, der bei 90° siedet. Andrerseits hätte ein Gemenge von salpetrigsaurem Aether und Kartoffelfuselöl zwischen 90—132° sieden müssen; da aber mein Product nur zum Theil bei 148° überdestillirte, so konnte es jenes Gemenge nicht sein. Ich musste deshalb nothwendigerweise die Gegenwart eines anderen, vielleicht noch unbekannten Körpers vermuthen.

Ich kam auf die Idee, dass sich vielleicht eine kleine

Menge salpetersaurer Aether gebildet haben könnte; war aber das zwischen 145—148° destillirende Product salpetersaurer Aether, so konnte derselbe, seiner geringen Menge wegen, von den andern Destillationsproducten nicht getrennt werden. Diese Betrachtungen veranlassten mich, ein Verfahren aufzusuchen, um sämmtliches Kartoffelfuselöl der Einwirkung auszusetzen und ferner so viel als möglich die Bildung von salpetrigsaurem Aether zu verhindern. Zu diesem Zwecke schien mir das Verfahren von Millon, das derselbe zur Darstellung von gewöhnlichem salpetersaurem Aethyloxyd anwendet, passend. Ich versuchte zuerst die von diesem Chemiker angegebenen Verhältnisse, aber anstatt des Salpeteräthers erhielt ich nur reichliche salpetrige Dämpfe und es fand eine Explosion statt. Ich vermehrte darauf die Menge des salpetersauren Harnstoffs und erhielt, indem ich die Operation mit der grössten Vorsicht leitete, ein Product, das zwischen 100—110° zu sieden anfing und dessen Siedepunct schnell bis 148° stieg.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen fand ich eine Methode, die mir zur Darstellung dieses Körpers am geeignetsten schien.

Man bringt in eine Retorte 30 Grm. concentrirter und 10 Grm. gewöhnlicher Salpetersäure, setzt darauf zehn Grammen salpetersauren Harnstoff hinzu und schüttelt von Zeit zu Zeit während 10 Minuten. Man giesst dann 40 Grammen Kartoffelfuselöl hinzu und erhitzt allmählig (operirt man mit grösseren Quantitäten, so ist die Einwirkung zu stürmisch und man erhält wenig oder gar kein Product). Die Producte destilliren und verdichten sich in der mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage. Gegen das Ende der Destillation findet man in der Vorlage zwei verschiedene Schichten; man schüttelt dieselben mit Wasser und lässt sie von Neuem sich bilden. Die untere Schicht wird darauf mit Hülfe eines Trichters und die obere mit Hülfe einer Pipette getrennt. Letztere wird in eine Retorte gebracht und destillirt. Der Siedepunct ist anfänglich bei 110°; wenn das Thermometer 148° zeigt, so bleibt der Siedepunct constant; die Vorlage wird gewechselt und nur das von jetzt an übergehende Product wird gesammelt. Letzteres Product wird noch 1—2 Mal destillirt und dabei stets die Flüssigkeiten abgeschieden, deren Siedepunct unter 148° liegt.

Auf diese Weise erhielt ich eine ölartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, einigermaassen wanzenähnlichem Geruche, zuckrigem, brennendem Geschmack, der einen sehr unangenehmen Nachgeschmack zurückliess. Sie löst sich in Alkohol und Aether und wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt. Sie brennt mit weisser, an den Rändern grüner Flamme. Ihr spec. Gewicht = 0,994 bei 10°.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,7	45,6	45,1
Wasserstoff	8,7	8,7	8,3
Stickstoff	11,3	11,2	10,5
Sauerstoff	34,3	34,5	36,1
	100,0	100,0	100,0.

Die Vergleichung der durch die Analyse gelieferten mit den durch Berechnung gefundenen Zahlen lässt über die Natur des Productes der Einwirkung der Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl nicht den mindesten Zweifel übrig. Die Darstellungsart, die Eigenschaften und die Zusammensetzung zeigen, dass diese Substanz aus salpetersaurem Amylen (oder salpetersaurem Aether des Kartoffelfuselöls)

$$C_{10}H_{10}, NO_5, HO$$

bestehe.

Dass mir die Analyse etwas zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff gegeben hat, lag wohl daran, dass der salpetersaure Aether eine geringe Menge von salpetrigsaurem enthielt, von welchem er nicht getrennt werden konnte.

Um endlich jeden Zweifel zu heben, bewies ich, dass durch eine alkoholische Kalilösung dieses Oel wieder Amylalkohol erzeugt, während sich salpetersaures Kali bildet.

Ich wünschte, zu gleicher Zeit mit der Analyse und den Eigenschaften des neuen Aethers die Dichte seines Dampfes geben zu können; da sich diese Substanz aber nicht ohne Zersetzung verflüchtigt, selbst zuweilen dabei heftig explodirt, so musste ich darauf verzichten.

L.

Ueber das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde.

Von

Friedrich Kessler.

Vermischt man die in der Wärme gesättigten Auflösungen von gleichen Aequivalenten weinsaurem Kali-Antimonoxyd und salpetersaurem Strontian, so erhält man die dem Brechweinstein analog zusammengesetzte Strontianverbindung in Form eines krystallinischen Niederschlages, der mit der Flüssigkeit eine breiartige Masse bildet. Von der anhängenden Lauge befreit man diesen Niederschlag durch Waschen mit heissem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist. Um dieses Salz in grösseren Krystallen zu erhalten, trägt man es in eine kalte Auflösung von salpetersaurem Strontian, worin es sich leichter und schneller als in kaltem Wasser auflöst, und erhitzt diese Auflösung dann allmählig bis 100°, wobei sich das weinsaure Strontian-Antimonoxyd in kleinen Prismen an den Wänden des Gefässes ausscheidet. Eine mit dem Salze angestellte Analyse gab folgende Resultate:

0,9940 Grm. wurden in Wasser gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und 0,5178 Grm. Schwefelantimon erhalten. Nachdem das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen wieder ausgetrieben und die Flüssigkeit filtrirt war, wurden durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak 0,2160 Grm. kohlensaurer Strontian niedergeschlagen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, der Rückstand mit Hülfe von etwas Ammoniak in wenig Wasser gelöst, Essigsäure im Ueberschuss und das vierfache Volumen absoluten Alkohols zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das vollständig ausgeschiedene zweifach-weinsaure Ammoniak auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Seine Menge betrug 0,4932 Grm.

Da das zweifach-weinsaure Ammoniak nach der Formel:

$NH_4O, HO + C_8H_4O_{10}$ zusammengesetzt ist, so ist die Zusammensetzung des Strontiansalzes:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
SrO	15,26	1	15,43
SbO_3	45,25	1	45,40
$C_8H_4O_{10}$	39,22	1	39,17
	99,73		100,00.

In höherer Temperatur verändert sich die Weinsäure in diesem Salze nicht so leicht wie in dem entsprechenden Kali- oder Barytsalze. 1,6546 Grm. hatten nach sechsstündigem Erhitzen bei 210° nur 0,0040 Grm., also nicht ganz ¼ Procent an Gewicht verloren.

Der Umstand, dass dieses Salz in einer Auflösung von salpetersaurem Strontian sich leichter als in reinem Wasser löst, beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes, das leicht in schönen und grossen Krystallen erhalten werden kann, wenn man eine Auflösung von 1 Theil salpetersaurem Strontian in 2 Theilen Wasser bei einer Wärme von 30—35° längere Zeit mit einem Ueberschuss des weinsauren Strontian-Antimonoxyds (das so fein als möglich zerrieben sein muss) digerirt und dann die Lösung bei etwa 20° der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser auf, ihre gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen das weinsaure Strontian-Antimonoxyd in deutlichen Krystallen aus, die sich in der überstehenden Flüssigkeit, auch nach sehr langer Zeit, in der Kälte nicht vollständig wieder auflösen, sondern erst, wenn ein Ueberschuss von salpetersaurem Strontian hinzugesetzt wird.

Legt man einen Krystall in kalte concentrirte Schwefelsäure, so wird er gar nicht verändert. In der Wärme wird er mit Geräusch aufgelöst und bei fortgesetztem Erhitzen entwickeln sich, ohne dass die Auflösung gefärbt wird, aus derselben erst Kohlenoxydgas, dann Stickstoffoxydgas, zuletzt, indem die Flüssigkeit allmählig eine braune Färbung annimmt, schweflige Säure.

Die Krystalle, für sich über der Lampe erhitzt, verlieren erst Wasser, dann verglimmen sie plötzlich, ohne schwarz zu werden, zu einer porösen Masse, die im Inneren noch eine Zeit lang fortglüht.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das vorhergehende *analysirt.*

I. 1,6566 Grm. gaben mir:
0,5370 Grm. Schwefelantimon,
0,4510 Grm. kohlensauren Strontian,
0,5014 Grm. zweifach-weinsaures Ammoniak.

II. 1,8484 Grm., bei 200° erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahmen, verloren im Ganzen 0,3397 Grm.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	I.	II.	Berechnet nach der Formel $\dot{Sr}\ddot{S}bT, \dot{Sr}\ddot{N} + 11\dot{H}$.	Berechnet nach der Formel $\dot{Sr}\ddot{S}bT, \dot{Sr}\ddot{N} + 12\dot{H}$.
SrO	19,13	—	19,19	18,87
SbO_5	28,02	—	28,23	27,77
$C_8H_4O_{10}$	23,92	—	24,35	23,96
NO_5	—	—	9,96	9,80
HO	—	18,43	18,27	19,60
			100,00	100,00.

Obgleich die erste Formel besser mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt, halte ich doch die letzte, wegen der geraden Anzahl von Wasseratomen, für die richtige, und es lässt sich dann der zu niedrig gefundene Wassergehalt vielleicht dadurch erklären, dass die Krystalle sehr leicht etwas verwittern, während man sie von der schwerflüchtigen Mutterlauge befreit.

Dieses Salz ist das einzige bis jetzt bekannte Beispiel einer chemischen Verbindung zwischen einem einfachen und einem Doppelsalze.

LI.

Ueber die näheren Bestandtheile der Pflanzen, ihre Natur und Darstellungsart.

Von

M. Lebourdois.

(Annales de chimie et de phys. XXIV, 58.)

(Im Auszuge.)

Schon im Jahre 1825 stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um die wirksamen Bestandtheile der Columbowurzel, der

Meerzwiebel (*Scilla maritima*), der Digitalis und Stechpalmenblätter (*Ilex aquifolium*), der Arnicablüthen u. s. w. darzustellen, was mir aber nicht gelang. In der neueren Zeit begann ich diese Versuche von Neuem und suchte vor Allem ein Reagens ausfindig zu machen, vermittelst dessen ich die genannten Körper von andern Bestandtheilen der Pflanzen trennen könnte. Nach vielfachen Versuchen gelang es mir, in der thierischen Kohle, der vorher durch Chlorwasserstoffsäure die Salze entzogen worden waren, ein Mittel zu finden, das allen Anforderungen entsprach.

Als ich eine wässrige Lösung des Digitalisextracts, das vorher schon durch essigsaures Bleioxyd gefällt worden war, mit thierischer Kohle behandelte, fand ich, dass die Flüssigkeit nicht nur vollständig entfärbt war, sondern auch gänzlich ihren bittern Geschmack verloren hatte. Ich decantirte die Flüssigkeit, wusch die Kohle mit destillirtem Wasser und behandelte sie, nach dem Trocknen im Luftbade, mit siedendem Alkohol; durch denselben wurde das bittere Princip vollständig ausgezogen. Durch Verdampfen des Alkohols im Wasserbade blieb eine bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit zurück, aus der sich nach dem Erkalten eine pulverförmige Substanz ausschied, deren Menge mit der Zeit noch zunahm. Dieser Körper wurde von Neuem in Alkohol gelöst; durch freiwilliges Verdunsten der Lösung schieden sich Krystalle von Digitalin ab. Diese Krystalle sind in geringer Menge in Wasser löslich und ertheilen demselben einen bittern Geschmack; sie lösen sich ebenfalls in Alkohol, leichter jedoch in verdünntem, als in concentrirtem, und zwar besser in der Wärme als in der Kälte. Aether ist nur von geringer Einwirkung. Die wässrigen und weingeistigen Digitalislösungen sind ohne Wirkung auf Reagenzpapiere.

Schwefelsäure löst Digitalin mit schöner Purpurfarbe, nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und geht in eine braune über, in der Flüssigkeit bildet sich eine schwärzliche Substanz, die von der Zersetzung des Digitalins herrührt. Wird die purpurfarbene Lösung des Digitalins mit Wasser verdünnt, so verliert sie sogleich ihre Farbe und nimmt eine grüngelbliche an, welche der des Chlors ähnelt. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen Digitalin ohne Färbung auf.

Durch Ammoniak entsteht in der Digitalinlösung kein Nie-

derschlag; dasselbe geschieht durch Bleizucker, Kalkwasser, Kali und Natron. Das Digitalin schien mir stickstofffrei zu sein.

Da dieses Verfahren der Darstellung des Digitalins mir so günstige Resultate gab, so wendete ich dasselbe zur Darstellung anderer Bestandtheile von Pflanzen, zwar mit gewissen Modificationen, aber nie ohne Erfolg an.

Ilicin.

Ein Kilogramm gepulverte Stechpalmenblätter mit siedendem Wasser behandelt, gab eine grünliche, bittere Abkochung. Dieselbe wurde nach dem Absetzenlassen und Filtriren mit gepulverter Thierkohle unter fortwährendem Umrühren gekocht. Nach dem Entfernen vom Feuer setzte sich die Kohle ab und die Flüssigkeit erschien farblos und des grössten Theils ihres bitteren Princips beraubt. Die ausgewaschene und getrocknete Kohle wurde mit siedendem Alkohol behandelt, welcher den bittern Geschmack der Stechpalme annahm. Als von dieser Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt worden war, blieb eine geruch- und farblose Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack und dünn sirupartiger Consistenz zurück.

Die Lösung war neutral, durch freiwilliges Verdunsten blieb eine feste, nicht krystallisirbare, gallertartige Substanz zurück. Dieser Körper, welchem ich den Namen *Ilicin* gebe, ist in Wasser und Alkohol löslich; er ist nicht hygroskopisch, dessenungeachtet gelang es mir nicht, ihn krystallisirt zu erhalten.

Scillitin.

Eine concentrirte Meerzwiebel-Abkochung, welche stark gefärbt und sehr schleimig war, wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt (weil die schleimige Consistenz der Flüssigkeit die Fällung mit Thierkohle nicht gestattete) und filtrirt. Das Filtrat wurde in der Kälte mit gepulverter Thierkohle, die vorher mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen worden war, behandelt. Durch ruhiges Stehenlassen der Flüssigkeit setzte sich die Thierkohle ab und nahm mit sich alle bitteren und färbenden Stoffe. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und darauf in der Wärme mit Alkohol behandelt. Letzterer nahm einen unerträglich bitteren Geschmack an. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine milchige Flüssigkeit zurück, in welcher Theilchen

eines weisslichen Körpers herumschwammen, der sich in Wasser wenig löst, demselben jedoch grosse Bitterkeit ertheilt. Er löst sich in Alkohol. Durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhielt ich eine nicht krystallisirbare Substanz. Die im Luftbade abgedampfte milchige Flüssigkeit gab mir dasselbe Resultat.

Diese Substanz ist neutral und nicht hygroskopisch; etwas davon auf die Zunge gebracht, bringt ähnliche Wirkung wie ein ätzender Körper hervor. Das so erhaltene Scillitin ist fest und zersetzt sich leicht durch die Wärme, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheint derselben eine Purpurfärbung ertheilen zu wollen, dieselbe geht aber sogleich durch Zersetzung des Scillitins in eine schwarze über. Die Salpetersäure löst diesen Körper ebenfalls unter Zersetzung auf.

Arnicin.

Ein concentrirter Aufguss von Arnicablumen wurde nach und nach in einen Trichter gegossen, in welchem sich eine ziemlich dicke Schicht von Thierkohle befand. Indem die Flüssigkeit durch die Thierkohle sickerte, liess sie darin ihre bitteren und färbenden Stoffe zurück. Die auf die schon angegebene Weise behandelte und getrocknete Kohle ertheilte dem Alkohol den bittern Geschmack der Arnica. Nachdem durch Destillation der Alkohol entfernt worden war, blieb eine milchige Flüssigkeit zurück, die beim Abdampfen im Wasser- oder Luftbade eine Substanz gab, welche das Ansehen und die Consistenz des Terpentins hatte. Sie löste sich wenig in Wasser, jedoch in hinreichender Menge, um demselben einen bitteren Geschmack zu ertheilen, in Alkohol löste sie sich in jedem Verhältniss; die weingeistige Lösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten einen Rückstand, der dem ursprünglich erhaltenen Arnicin vollkommen glich. Das Arnicin ist ein neutraler Körper.

Es ist zu bemerken, dass in diesem Falle essigsaures Bleioxyd nicht angewendet werden darf, da dadurch alles oder mindestens ein grosser Theil des Arnicins mit niedergeschlagen wird.

Columbin.

Ein wässriger, auf kaltem Wege nach der Verdrängungsmethode erhaltener Aufguss der Columbowurzel wurde eben so

wie der Aufguss der Arnicablumen mit Thierkohle behandelt und der Absatz der Thierkohle mit Alkohol ausgezogen. Nach Abdestilliren des Alkohols blieb eine Flüssigkeit, aus der sich durch freiwillige Verdunstung kleine Krystalle von der Farbe und dem Geschmack der Columbowurzel abschieden. Behandelt man die Thierkohle, welche die bitteren und färbenden Stoffe enthält, anstatt mit Alkohol, mit destillirtem Wasser so lange, bis kein bitterer Stoff mehr ausgezogen wird, so enthält die Kohle dann nur noch die färbenden Bestandtheile, welche sie leicht an Alkohol abgiebt. Dem Wasser lässt sich von Neuem durch Thierkohle der bittere Stoff entziehen und derselbe kann durch Behandeln mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung rein erhalten werden.

Colocynthin.

Ein concentrirter Aufguss des Markes der Coloquintenfrüchte wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Filtrat dann auf die gewöhnliche Art behandelt. Der alkoholische Auszug der Thierkohle, welche die färbenden und bitteren Bestandtheile enthielt, hinterliess durch freiwilliges Verdunsten in einer Glasschale das Colocynthin an den Wänden in Form kleiner Warzen.

Strychnin.

Ein Aufguss von Nux vomica, eben so wie der Auszug der Columbowurzel behandelt, gab mir Strychnin mit allen physikalischen und chemischen Eigenschaften des nach anderen Methoden dargestellten Alkaloïds. Es liegt darin ein neuer Beweis für die Präexistenz der Alkaloïde in den Vegetabilien.

Die drei zuletzt genannten Substanzen sind die einzigen von denen, die ich untersuchte, bei welchen ich die Eigenschaft fand, sich mit Thierkohle verbinden und sich durch längeres Behandeln mit Wasser aus dieser Verbindung wieder ausscheiden zu können.

Bilsenkraut und Schierlingsaft, nach der bei dem Arnicin angegebenen Methode behandelt, gaben mir die wirksamen Bestandtheile bald krystallisirt, bald nicht krystallisirt. Um auf unbestreitbare Weise die Gegenwart dieser Körper im alkaloïdischen Zustande in den Pflanzen nachweisen zu können, begnügte ich

mich nicht mit der Darstellung des Strychnins, ich stellte ausserdem auch Morphin, Narcotin und Chinin dar.

Die bei Gelegenheit der Darstellung letzteren Körpers erhaltenen Resultate scheinen mir in dieser Hinsicht überzeugend zu sein.

Chinin.

500 Grammen Rinde von *Cinchona calisaea* wurden durch Wasser erschöpft, das mit Schwefelsäure angesäuert worden war. Die saure Abkochung wurde durch ausgewaschene Thierkohle filtrirt, das Filtrat war farb- und geschmacklos. Die ausgewaschene und getrocknete Kohle wurde mit Alkohol von 85 p. C. behandelt und die Lösung im Wasserbade verdampft; es blieb eine milchige Flüssigkeit zurück und an den Wänden des Gefässes fand sich das Chinin. Die milchige Flüssigkeit bläuete gerö-thetes Lakmuspapier; mit Schwefelsäure behandelt, gab sie schwefelsaures Chinin, das an seinen Eigenschaften für dieses Alkaloïd erkannt wurde. Den Einwurf fürchtend, als könnte das Alkaloïd durch die Einwirkung der Schwefelsäure als secundäres Product entstanden sein, verfuhr ich auf folgende Weise.

Fünf hundert Grammen derselben Chinarinde wurden durch wiederholte Macerationen mit Alkohol von 55 p. C. des grössten Theils ihrer löslichen Stoffe beraubt.

Die abfiltrirten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen und von ihnen der Alkohol abdestillirt. Das in der Retorte Zurückbleibende wurde mit zwei Abkochungen derselben Chinarinde, die schon durch Alkohol ausgezogen worden war, gemischt. Das Gemisch wurde durch Papier und darauf durch Thierkohle filtrirt, aus der durch Chlorwasserstoffsäure alle Salze ausgezogen waren. Die ablaufende Flüssigkeit war ohne Farbe und ohne Geschmack. Die Kohle wurde gewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 85 p. C. ausgezogen. Nachdem von der weingeistigen Lösung der Alkohol abdestillirt worden war, blieb ein Gemenge von Chinin und harzartiger Substanz zurück, welche letztere der Reinheit des Chinins Eintrag that, seine basischen Eigenschaften aber keineswegs aufhob. Um diesem Uebelstande zu begegnen, wiederholte ich vorstehendes Verfahren, nachdem ich die Producte der verschiedenen weingei-

stigen Macerationen mit den wässrigen Abkochungen gemischt hatte; ich setzte eine gewisse Menge essigsaures Bleioxyd hinzu, wodurch die harzähnliche Substanz gefällt wurde. Der Niederschlag wurde von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt und das Filtrat durch Thierkohle filtrirt. Die abgelaufene Flüssigkeit, wie oben behandelt, gab Chinin mit allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Diese Beobachtungen zeigen das Vorkommen der Alkaloïde in den Pflanzen im fertig gebildeten Zustande, sie eröffnen uns aber auch nebenbei einen neuen Weg für die organische Analyse und vervollständigen in gewisser Beziehung die Kenntniss der hauptsächlichsten Eigenschaften der Thierkohle.

LII.

Ueber zwei von dem Morphin und dem Narcotin abgeleitete Körper.

Von

A. Laurent und *Ch. Gerhardt*.

(Annales de chimie et de phys. XXIV, 113.)

Arppe beschrieb im Jahre 1845 einen eigenthümlichen Körper, den er durch Behandeln des Morphins mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten hatte. Er gab diesem Körper die Formel:

$$4(C_{35}H_{40}N_2O_6) + 5SO_3,$$

die unter den organischen Verbindungen einzig in ihrer Art dasteht.

In Betracht der Bildungsweise dieses Körpers kamen wir auf die Vermuthung, denselben den Amiden und Aniliden ähnlich zusammengesetzt zu halten. Unsere Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Mit dem Narcotin erhielten wir eine durchaus ähnliche Verbindung.

Sulfomorphid.

Wir stellten diesen Körper nach dem Verfahren von Arppe durch Erhitzen von Morphin mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure dar. In frisch bereitetem Zustande ist dieser Körper weiss, nimmt aber mit der Zeit, selbst in verschlossenen Gefässen, eine grüne Färbung an. Diese Färbung tritt besonders beim Trocknen dieser Verbindung bei 130—150° ein. Sie ist dauernd und scheint keine Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft zu sein, da das entsprechende, mit Narcotin dargestellte Product sogleich dunkelgrün erhalten wird.

Das Sulfomorphid ist ein fester Körper, der beim Erhitzen auf dem Platinbleche eine voluminöse, nur sehr schwierig zu verbrennende Kohle hinterlässt.

I. 0,200 Grm. Substanz gaben 0,462 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

II. 0,380 Grm. Substanz gaben 0,151 schwefelsauren Baryt.

Daraus folgen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,0
Wasserstoff	5,8
Schwefel	5,4

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$C_{34}H_{36}N_2O_8S.$$

Diese Formel ist gleich der des neutralen schwefelsauren Morphins, weniger zwei Aequivalenten Wasser:

$$SO_4\,(H_2,\,2C_{17}\,H_{19}\,NO_3) - 2H_2O.$$

Diese Zahlen erfordern:

C_{34}	408	64,5
H_{36}	36	5,7
N_2	28	—
S	32	5,1
O_8	128	—
	632.	

Die Menge des bei der Analyse gefundenen Kohlenstoffs ist etwas zu gering; derartige Fehler sind aber bei nicht krystallisirbaren und so schwierig zu verbrennenden Körpern unvermeidlich.

Arppe hatte noch weniger Kohlenstoff (61,2 p. C.) als wir erhalten.

Siedende Salpetersäure greift das Sulfomorphid an und erzeugt Schwefelsäure; durch Zusatz von Wasser wird aus der Lö-

sung eine gelbe Substanz in Flocken gefällt, welche sich in Ammoniak löst.

Da sich bei der Bildung des Sulfomorphides kein Gas entwickelt und die schwefelsaure Flüssigkeit keine andere Substanz aufgelöst enthält, so wird unsere Formel durch die vorstehende Analyse hinreichend gerechtfertigt.

Sulfonarcotid.

Wenn man mit Wasser angefeuchtetes Narcotin mit einem geringen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so erhält man eine Lösung, die durch stärkeres Erhitzen eine dunkelgrüne Färbung annimmt und endlich dick wird. Während der Reaction entwickelt sich kein Gas. Durch Verdünnen mit Wasser und Sieden der Flüssigkeit löst sich fast Alles vollständig auf. Nach dem Erkalten setzt die Flüssigkeit ein dunkelgrünes, amorphes Pulver ab; auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, scheint es unlöslich zu sein. Es löst sich in Alkohol, wird aber aus dieser Lösung beim Erkalten nicht mehr krystallinisch abgeschieden.

Dieses Product verhält sich wie das Sulfomorphid: auf einem Platinbleche erhitzt, giebt es viel Kohle, die schwierig zu verbrennen ist; bei der Destillation entwickelt sich Wasser und öfartige Substanzen von widerlichem Geruche.

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,650 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

II. 0,500 Grm. Substanz gaben 0,133 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	59,1
Wasserstoff	5,3
Schwefel	3,6;

sie entsprechen der Formel des neutralen schwefelsauren Narcotins, weniger zwei Aequivalenten Wasser:

$$SO_4\,(H_2,\,2C_{23}H_{25}NO_7) - 2H_2O.$$

Diese Formel verlangt:

C_{46}	552	60,2
H_{48}	48	5,2
N_2	28	—
S	32	3,5
O_{16}	256	—
	916.	

Ammoniak ist auf das Sulfonarcotid ohne Einwirkung, Aetzkali löst es mit brauner Farbe, die Säuren scheiden es aus dieser Lösung von Neuem grün ab. Beim Sieden mit Salpetersäure giebt das Sulfonarcotid Schwefelsäure und eine gelbe, in Ammoniak lösliche Substanz.

Das Sulfomorphid und das Sulfonarcotid gehören augenscheinlich zu derselben Classe von Körpern, zu denen die Amide und Anilide gehören; sie stehen zu den schwefelsauren Salzen des Morphins und Narcotins in derselben Beziehung wie das Sulfamid und Sulfanilid zu den neutralen schwefelsauren Salzen des Ammoniaks und des Anilins.

Allerdings ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, das Morphin und das Narcotin von Neuem daraus abzuscheiden, es ist aber zu berücksichtigen, dass zu dieser Wiedererzeugung schon bei den Aniliden die Mithülfe von bedeutender Wärme erforderlich ist und dass diese hier in diesem Fall nothwendigerweise auf nicht flüchtige Alkaloïde, wie Morphin und Narcotin, zerstörend einwirken muss.

LIII.

Ueber eine Ursache der Schwankung in den Winkeln der künstlichen Krystalle.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. XXVII, 270.)

Die Aufmerksamkeit der Gelehrten ist mehr als einmal auf den Einfluss hingelenkt, welchen kleine Quantitäten fremder Stoffe auf die physischen Eigenschaften der Körper und auf ihre chemische Reaction ausüben können. Millon hat diese Beispiele der letztern Art gesammelt (Journ. XXXV, S. 21) und durch merkwürdige Thatsachen vermehrt. — Andererseits weiss man, eine wie geringe Menge fremden Stoffs erfordert wird, um auf die Dichtigkeit des Dampfes, die specifische Wärme, den Refractionsindex, die Polarisation der Körper einen Einfluss auszuüben.

Dieser Einfluss überträgt sich auf die Winkel gewisser künstlicher Krystalle. Derselbe kann so gross werden, dass er nicht allein die Veränderung um Bruchtheile eines Grades, sondern um einen ganzen Grad und darüber herbeiführt.

Ich habe diese Beobachtung bei dem zweifach-äpfelsauren Ammoniumoxyd und dem Zinkoxyd-Monohydrat gemacht.

Das zweifach-äpfelsaure Ammoniumoxyd krystallisirt im System des geraden rhomboïdalen Prisma, seine Form besteht in dem Prisma ∞ P, mit verschiedenen Abstumpfungen. Die Axen stehen untereinander im Verhältniss:

$$a : b : c = 1{,}385 : 1{,}598 : 1.$$

Dieses Verhältniss war aus folgenden Winkeln gefunden:

$$\frac{\breve{P}\ \infty}{\breve{P}\ \infty} = 70^{0}\ 55';$$

$$\frac{\breve{P}\ \infty}{\infty\ \breve{P}\ \infty} = 125^{0}\ 54';$$

$$\frac{\infty\ P}{\infty\ P} = 138^{0}\ 51';$$

$$\frac{\infty\ \breve{P}\ \infty}{\infty\ P} = 159^{0}\ 26' \text{ berechnet};$$

$$\frac{\breve{P}\ \infty}{\infty\ P} = 110^{0}\ 45'.$$

Unter diesen Krystallen habe ich einige gefunden, welche durch den ersten Anblick nicht von den übrigen zu unterscheiden sind; aber der Winkel der Flächen $\breve{P}\ \infty$ schwankt zwischen 71° und 72° und der Winkel $\breve{P}\ \infty : \infty\ \breve{P}\ \infty$ überschritt 126°.

Um sicher zu sein, dass ich nicht verschiedene Substanzen vor mir hätte, machte ich mit beiden Arten von Krystallen eine Verbrennung; beide lieferten mir die Zusammensetzung, welche mit dem sauren äpfelsauren Ammoniumoxyd übereinstimmt.

Die Ursache der Verschiedenheit in den Winkeln hing daher nicht ab von der Atom-Zusammensetzung des Salzes. Die Krystalle mit dem Winkel $\breve{P}\ \infty = 70^{0}\ 55'$ wurden in reinem Wasser gelöst, die Lösung gab nach zwei Tagen beide Arten von Kystallen; unter diesen waren sehr viele, welche den Winkel $\breve{P}\ \infty = 71^{0}-72^{0}$ zeigten.

Nach einigen Tagen lieferte die Mutterlauge neue Krystalle; diese hatten fast alle die Winkel $\breve{P}\ \infty = 71^{o}$—$72^{o}$, einige selbst 73°. Die Winkel $\frac{\breve{P}\ \infty}{\infty\ \breve{P}\ \infty}$ schwankten in demselben Verhältniss; sie hatten $125^{o}\ 54'$, 126° und 127°.

Die Messungen sind zu verschiedenen Zeiten und unter den verschiedensten Umständen an einer grossen Anzahl von Krystallen ausgeführt worden. Diese Schwankungen der Winkel hatten gar keinen Einfluss auf das Resultat der chemischen Analyse; ich glaube, sie hängen allein von dem Zustande der Reinheit ab, in welchem sich die Lösung befindet.

Aehnliche Schwankungen in den Winkeln habe ich bei dem Zinkoxyd-Monohydrat gefunden; ich wusste damals keine Ursache davon anzugeben; jetzt bin ich überzeugt, dass sie auf derselben Ursache beruhen.

LIV.

Isomorphismus des salpetrigsauren und des salpetersauren Bleioxyds.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. XXVII, 244.)

Das salpetrigsaure Bleioxyd kann in allen Verhältnissen mit dem salpetersauren Salze zusammen krystallisiren; beide Salze haben die gleiche Krystallform des regulären Octaëders. Bisher hat man das salpetrigsaure Bleioxyd für wasserfrei gehalten, daher hat man diesen Fall des Isomorphismus für widersprechend dem Gesetze von Mitscherlich gehalten. Ich habe indessen gefunden, dass das salpetrigsaure Salz Wasser enthält.

0,970 Grm. des gut krystallisirten, zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes gaben 0,057 Grm. Wasser $= 5{,}87\%$.

1,511 gaben 0,088 Grm. Wasser $= 5{,}82\%$.

Diese Zahlen stimmen nahe mit 1 Aeq. Wasser überein; *dies* würde geben 5,47.

Das Molecül des salpetersauren Bleioxyds $\left.\begin{matrix}NO_4\\O\end{matrix}\right\}$ PbO wird daher in dem salpetrigsauren Salze $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}$ PbO.

LV.

Collodium.

Unter diesem Namen wurde von Amerika aus ein Präparat in den Handel gebracht, welches in der Wundarzneikunde von Bedeutung zu werden verspricht. Es soll die Stelle des Heftpflasters vertreten und vor diesem bedeutende Vorzüge haben. Es stellt eine farblose ätherisch riechende Flüssigkeit dar, welche, auf Leinwand gestrichen, darauf eingetrocknet und mit etwas Alkohol oder Aether angefeuchtet, als gut vereinigendes, wohl klebendes Heftmittel dient. Man kann auch die mit dem Collodium bestrichene Leinwand sogleich noch feucht benutzen und auf dem Körper eintrocknen lassen. Der Hauptvortheil des Präparats ist, dass man über das daraus dargestellte Heftpflaster nun nasse Umschläge machen kann, wodurch das gewöhnliche Heftpflaster leidet. Die Höhe des Preises, zu welchem das Collodium verkauft wurde, und seine wirklich unbestreitbaren Vorzüge lenkten alsbald die Aufmerksamkeit der Pharmaceuten und Chemiker auf den neuen Stoff, dessen wahre Natur nicht lange verborgen bleiben konnte. Mit wenig Mühe ward gefunden, dass die Substanz die zum zweiten Mal in ein Mysterium gehüllte *Schiessbaumwolle* sei, welche vergebliche Versuche gemacht hatte, Anwendung zu finden, um Wunden zu schlagen, nun jetzt ihre Stelle umkehrend, dieselben zu heilen sich bestrebte.

Um das Collodium darzustellen, ist es nur nöthig, eine gute Schiessbaumwolle zu bereiten und diese in Aether zu lösen. Eine Vorschrift, welche Herr Lassaigne mittheilt, in dem *Journal de Chimie médicale, Octobre, p. 541,* ist wesentlich dieselbe, welche bereits an anderen Orten befolgt worden ist; sie hat bei ihrer Wiederholung ein sehr gutes Präparat geliefert, so dass wir dieselbe hier kurz mittheilen wollen.

16 Grammen ganz trockner Schiessbaumwolle, bereitet durch Eintauchen von Baumwolle in ein Gemenge von gepulvertem Salpeter und concentrirter Schwefelsäure, werden in einer ganz trocknen Flasche mit 429 Grammen oder $\frac{3}{5}$ Litre reinem, wasserfreiem Aether übergossen und diese luftdicht verschlossen. Die Wolle quillt gallertartig auf, man schüttelt sie stark mit dem Aether zusammen und lässt das Ganze 20 Minuten stehen. Darauf setzt man 286 oder $\frac{2}{5}$ Litre Aether hinzu und schüttelt die aufgequollene Gallerte mit demselben stark um. Die schleimige Flüssigkeit enthält einige wenige umherschwimmende Flocken, welche bei der Anwendung von keinem Nachtheil sind.

Der Preis eines Litre kommt etwa auf 7—8 Franken (2 Thaler) zu stehen.

LVI.

Uebersicht der Proteïnverbindungen.

Mulder giebt (*Scheikund. Onderzoek. IV, 421*) folgende Uebersicht der Verbindungen von Sulfamid und Phosphamid mit Proteïn und Oxyproteïn, die sich sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Thierreiche finden:

1.	Sulfamid	in	100	Th.	Legumin aus Mandeln	0,6;
2.	„	„	„	„	unauflösl. Pflanzeneiweiss	1,0;
3.	„	„	„	„	Legumin aus Erbsen	1,6;
4.	„	„	„	„	auflösl. Pflanzeneiweiss	1,8;
5.	„	„	„	„	Caseïn	1,8;
6.	„	„	„	„	Vitellin	2,0;
7.	„	„	„	„	Pflanzenleim	2,0;
8.	„	„	„	„	Krystallin	2,4;
9.	„	„	„	„	Faserstoff	2,4;
10.	„	„	„	„	Serum	2,6;
11.	„	„	„	„	Hühnereiweiss	3,2;
12.	„	„	„	„	Menschennägel	6,8;
13.	„	„	„	„	Kuhhorn	6,8;
14.	„	„	„	„	Fischbein	7,2;
15.	„	„	„	„	Haare	10,3.

Wenn der Phosphor wirklich als Phosphamid in den organischen Verbindungen vorkommt, so finden wir davon in 100 Th., wenn wir die gegenwärtige, genaue Methode der Phosphorbestimmung anwenden:

1.	Phosphamid	in	100	Th.	Serumeiweiss	0,4;
2.	„	„	„	„	Pflanzeneiweiss	0,4;
3.	„	„	„	„	Faserstoff	0,4;
4.	„	„	„	„	Hühnereiweiss	0,6;
5.	„	„	„	„	Nägel	0,9;
6.	„	„	„	„	Vitellin	2,0;
7.	„	„	„	„	Erbsenlegumin	3,6.

Es ist bei einer jeden der untersuchten Substanzen an dem geeigneten Orte angegeben worden, ob in derselben Protein oder Oxyprotein vorkommt; bei einigen bleibt es zweifelhaft, da man keine Reinigungsweise der ursprünglichen Substanzen kennt und man ferner nicht wissen kann, ob nicht durch die Einwirkung der Lösungsmittel die ursprüngliche organische Gruppe zerstört wird.

LVII.

Kupfergehalt einiger im Handel vorkommenden Oelkuchensorten.

Vom

Prof. Dr. ***Schlossberger*** in Tübingen.

(Ausz. aus den Würtemb. naturw. Jahresheften, 4,90.)

Der Genuss des von Herrn Pollack in Wien empfohlenen Oelkuchen-Brodes brachte so heftige Symptome hervor, dass man dabei leicht an Vergiftung denken konnte. Wenn man nun bedenkt, dass an manchen Orten die erwärmte Samenmasse in *kupfernen* Schalen ausgepresst wird, dass nicht so ganz selten auch das Oel, wie es im Handel vorkommt, Spuren von Kupfersalzen aufgelöst enthält, so liegt die Vermuthung nahe, dass, wo die Oelkuchen in kupfernen Schalen gewonnen werden, zumal

bei Mangel der nöthigen Reinlichkeit und Vorsicht, dieselben hie und da mit Kupfer verunreinigt in den Handel gebracht werden dürften.

Bei der Untersuchung einer grössern Reihe von Oelkuchensorten, von Raps, Lein, Leindotter, Mohn u. s. w., wurde in zwei Fällen das Metall in nicht ganz geringer Menge aufgefunden. Die Kuchen wurden in einer aus Meissner Chamotte-Masse angefertigten Muffel ganz nach der zweckmässigen Empfehlung von Herrn Prof. Erdmann in 2—4 Stunden in einem gut ziehenden Muffelofen weiss gebrannt.

Die Asche wurde mit Salpetersäure ausgezogen und mit Schwefelwasserstoff gefällt, das braune Schwefelkupfer in heisser Salzsäure gelöst und auf Kupfer genau geprüft.

Bei vielen Proben konnte nachgewiesen werden, dass sie in *eisernen* Schalen gepresst worden waren; dann fand man auch kein Kupfer, so dass das Metall nicht als integrirender Bestandtheil der ölgebenden Samen zu betrachten ist. Der Ursprung und die Behandlung der kupferhaltigen Kuchen war nicht zu ermitteln; dieselben waren mit sehr wenigem Oele durchtränkt und hätten, zu Brod verwandelt, ohne Zweifel schwere Zufälle herbeigeführt. — Dem Vieh ist die Fütterung mit Oelkuchen sehr vortheilhaft; sollten Erkrankungen daraus entstehen, so wäre zu untersuchen, ob sie nicht etwa durch einen Kupfergehalt bedingt werden.

LVIII.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin.

Von

A. Laurent.

(Ann. d. Chim. et de Phys. XXII, 463.)

Es ist bekannt, dass das Brucin durch Salpetersäure intensiv roth gefärbt wird. Vor einiger Zeit prüfte Gerhardt diese

Erscheinung aufmerksam und fand, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur ein in Wasser lösliches Gas entwickele, das deutlich einen Reinettengeruch hatte und durch das Verbrennen eine gelbliche, mit salpetrigen Dämpfen begleitete Flamme gab. Aus Mangel an Material konnte Gerhardt seine Beobachtungen nicht weiter ausdehnen, er glaubte jedoch den Schluss ziehen zu können, dass das Gas, welches sich aus dem Brucin entwickele, salpetrigsaures Aethyloxyd sei.

Liebig wiederholte diesen Versuch und erhielt durch Condensation des sich entwickelnden Gases eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche dichter als verdünnte Salpetersäure war und bei 70°—75° in's Sieden kam.

Ich konnte nicht begreifen, wie ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Körper eine Flüssigkeit liefern konnte, deren Siedepunct erst bei 70°—75° liegt, ich wiederholte deshalb ebenfalls den Versuch Gerhardt's.

Ich arbeitete mit 15—20 Grammen Brucin. Nachdem ich das entwickelte Gas hatte über Kalk streichen lassen, condensirte ich dasselbe in einer Uröhre, welche in einer Frostmischung von Salz in Eis stand und an der Krümmung mit einer kleinen Röhre, welche in einer Kugel endigte, versehen war. Ich erhielt ungefähr ein Gramm einer sehr beweglichen Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war und stark nach Reinettenäpfeln roch. Ich destillirte diese Flüssigkeit fast bis zum letzten Tropfen, ohne sie bis zum Sieden zu erhitzen, bei einer Temperatur von ungefähr 10° und schritt darauf zur Analyse.

0,520 Grm. Substanz gaben 0,553 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Der salpetrige Aether enthält:

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	24	32,0	29,0
H_5	5	6,6	6,1
N	14	—	—
O_3	32	—	—
	75	100,0.	

Der Wasserstoff und der Kohlenstoff sind genau in demselben Verhältnisse wie in dem salpetrigen Aether. Was den Verlust anbelangt, so ist er leicht zu begreifen, wenn man die geringe Menge der Flüssigkeit bedenkt, die mir zu Gebote stand,

und die Schwierigkeiten kennt, die sich an die Analysen eines so flüchtigen Körpers knüpfen.

Während der ganzen Operation entwickelte sich Stickstoff. Wenn man die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, dem Atomgewicht der Körper und ihrem Siedepunct untersucht, so sieht man, dass eine Substanz, die nicht mehr als 29—30 p. C. Kohlenstoff und 6 p. C. Wasserstoff enthält, nur ein Atom Stickstoff enthalten kann, denn wenn wir die Formel verdoppeln und entweder C_4H_{10} oder H_9 oder H_8; N_2O_4 oder O_5 setzen, so werden wir eine Verbindung haben, deren Siedepunct weit über 10°—16° liegt.

Dieser Versuch wurde noch von Fournet wiederholt, der ebenfalls eine Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des salpetrigen Aethers erhielt.

Diese Erzeugung von salpetrigem Aether erschien den Chemikern so merkwürdig, oder so wenig wahrscheinlich, dass ich aufgefordert wurde, meinen Versuch im Grossen zu wiederholen. Der Preis des Brucins ist aber zu hoch, um fernere Versuche anstellen zu können; ich prüfte deshalb den zweiten Körper, der sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin erzeugt. Wenn die Einwirkung dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur aufgehört hat, so setzt sich aus der Flüssigkeit eine schöne orangegelbe krystallinische Substanz ab, der ich den Namen *Kakothelin* gebe. Sie ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol. Wenn sie, in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, dem diffusen Lichte ausgesetzt wird, so bräunt sie sich schnell an ihrer Oberfläche.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

			Gefunden.	
		Berechnet.	I.	II.
C_{21}	252	51,4	53,3	51,5
H_{22}	22	4,5	4,6	4,4
N_4	56	11,4	11,2	11,2
O_{10}	160	32,7	32,9	32,9
	490	100,0	100,0	100,0.

Ein Aequivalent Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$

drei Aequivalente Salpetersäure $H_3\ N_3O_9$

$C_{23}H_{29}N_5O_{13}$;

davon abgezogen:

Ein Aequivalent salpetriger Aether $C_2 H_5 N O_2$
ein Aequivalent Wasser $H_2 O$
so bleibt ein Aequivalent $C_{21}H_{22}N_4O_{10}$ Kakothelin.

Die Farbe dieser Substanz und die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe zeigen, dass sie Untersalpetersäure NO_2 enthält und dass ihre Formel wahrscheinlich $C_{21}H_{22}X_2N_2O_6$ ist. Durch Behandeln mit Ammoniak löst sie sich unmittelbar auf und giebt eine gelbe Flüssigkeit, die, durch Sieden, grün und endlich braun wird. Bei dem einen Versuche setzte sich eine gelbe Substanz ab, die eine neue, in Wasser und Alkohol unlösliche Base ist und ebenfalls Untersalpetersäure enthält. Sie löst sich in Chlorwasserstoffsäure und die Auflösung bildet mit Ammoniak einen gelben, gallertartigen Niederschlag und mit Platinchlorid einen orangerothen, dessen Farbe beim Trocknen beträchtlich erhöht wird; wenn derselbe völlig trocken ist, so ist die Farbe so dunkel, dass sie schwarz erscheint, sie hat jedoch noch einen goldgrünen Glanz; wenn man diese Substanz mit einem Tropfen Alkohol befeuchtet, so nimmt sie ihre orangerothe Farbe wieder an.

Wird sie in einer Porcellanschale stark getrocknet, so nimmt sie eine schöne rosenfarbige, mit Blau gemengte Färbung an, durch einen Tropfen Wasser wird die Orangefarbe wieder hervorgebracht. Dieser Platinniederschlag löst sich in erwärmter Schwefelsäure auf und färbt dieselbe schön rosa. Bei höherer Temperatur geht diese Farbe in's Lilablaue über. Beim Glühen zersetzt sich die Platinverbindung unter Funkensprühen und lässt ungefähr 23 p. C. Platin zurück.

LIX.

Ueber verbesserte Einrichtung der Abdampfkessel.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Plattner in Freiberg an Erdmann.)

So eben habe ich in Ihrem Journale den Aufsatz über die in der chemischen Fabrik des Herrn L. Unger in Eilenburg

stattgefundene Explosion bei der Bereitung von holzessigsaurem Natron von Herrn Ascan Conrad gelesen und aus Ihrer Nachschrift, welche eine Erklärung dieser Explosion enthält, ersehen, dass die am Boden des Kessels gefundene Masse da, wo sie am Kessel angelegen hat, verkohlt war, welche Erscheinung darauf hindeutet, dass der Boden des Kessels zum Glühen gekommen und dadurch eine Reduction von Schwefelnatrium durch beigemengte Kohle eingetreten ist.

Da ich nun schon früher Gelegenheit gehabt habe, mich zu überzeugen, dass zur Verhinderung wasserfreier salziger Ablagerungen an den Boden solcher Kessel, die stark erhitzt werden müssen, wobei ein Glühen des Kesselbodens leicht eintritt, es sehr zweckmässig ist, wenn der Kessel in einen zweiten Kessel so eingesetzt wird, dass an allen Puncten ein Abstand von 1—1½ Zoll bleibt, und der dadurch entstehende leere, aber oben an den Rändern bis auf eine kleine Oeffnung geschlossene Raum mit einer Flüssigkeit angefüllt wird, die bei höherer Temperatur kocht als diejenige, welche sich im Kessel befindet, — also ganz ähnlich wie ein Wasser- oder Oelbad —, so sollte ich meinen, dass eine solche Einrichtung sich auch bei der Bereitung von holzessigsaurem Natron würde anwenden lassen. Für eiserne Kessel würde vielleicht irgend eine schwer kochende, concentrirte wässerige Salzauflösung anzuwenden sein, welche vom Eisen nicht zersetzt wird; das aus derselben nach und nach verdampfende Wasser wäre aber öfters durch reines Wasser zu ersetzen.

Obgleich ich überzeugt bin, dass man schon andere Mittel und Wege eingeschlagen haben wird, den betreffenden Uebelstand zu verhindern, so halte ich es doch für Schuldigkeit, Ihnen meine Erfahrungen hierüber zur beliebigen Benutzung mitzutheilen.

Freiberg, am 16. August 1848.

LX.

Einige Bemerkungen über die Conservation des Bauholzes und vorzüglich der Eisenbahnschwellen.

Von

B. Hutin und ***Boutigny.***

(Annales de Chim. et de Phys. XXIII, 381.)

Das Holz wird durch anhaltende Einwirkung von Feuchtigkeit und den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zerstört; diese dringen durch Absorption und Einsickerung bis in das Innere des Holzes ein. Durch ihre Gegenwart in dem Holze und durch ihre fortgesetzte Einwirkung auf die Holzfaser entwickelt sich eine langsame und freiwillige Verbrennung, die Liebig mit dem Namen Eremakausie bezeichnet. Dieses Eindringen der Zerstörungselemente geht ausschliesslich durch die Enden des Holzes und in der natürlichen Richtung der physiologischen Circulation vor sich.

Aus diesen unbestreitbaren Thatsachen geht hervor, dass man das Holz bis in's Unendliche vor Zerstörung schützen würde, wenn es gelänge, dasselbe vor der zerstörenden Einwirkung der eben angegebenen Ursachen zu wahren. Es geht ferner daraus hervor, dass durch hermetisches Verschliessen der absorbirenden Enden des Holzes zur Erhaltung desselben beigetragen wird.

Prüfen wir nun die bis auf den heutigen Tag angewendeten oder vorgeschlagenen Mittel, ob dieselben ihrem Zweck genügend entsprechen:

1. *Quecksilbersublimat* ist der Gefährlichkeit seiner Anwendung und seines hohen Preises wegen schon seit langer Zeit verworfen.

2. *Arsenige Säure* ist wohlfeiler, wird aber ebenfalls wegen der Gefahren, die mit ihrem Gebrauche verknüpft sind, nicht mehr angewendet.

3. *Chlorcalcium*, *Chlornatrium* und *Chlorzink* sind so zerfliessliche Substanzen, dass es zu verwundern ist, wie Jemand auf den Gedanken ihrer Anwendung kommen konnte. In Bezug auf das *Chlorzink* könnte man entgegnen, dass sich dasselbe in dem Holze zersetzt und dass das Zink mit der Pflanzenfaser eine nicht faulende Substanz bilde. Erstens ist diess nicht bewiesen, und nähmen wir auch an, dass es richtig sei, so fragen wir zweitens, was wird aus dem Chlor? Indem dasselbe im Augenblicke des Freiwerdens auf die Pflanzenfaser einwirkt, wird letztere jedenfalls verändert.

4. *Schwefelsaures Kupferoxyd* und *schwefelsaures Eisenoxydul* werden häufig angewendet. Ohne die Gefahren, die mit der Anwendung des ersteren verbunden sind, in Betracht zu ziehen, führen wir nur an, dass sie sich zur Conservation des Holzes durchaus nicht eignen, und zwar weil 1), wenn dasselbe schwefelsaures Salz bleibt, es nach und nach aufgelöst und durch die umgebende Feuchtigkeit fortgeführt werden wird, oder die eckigen Krystalle spalten die Holzfaser und machen das Holz durchdringlich, 2) wenn, wie man allgemein annimmt, das schwefelsaure Salz zersetzt wird und sich das Oxyd desselben mit dem Holze verbindet, jedenfalls die freigewordene Schwefelsäure zerstörend auf das Holz einwirken muss.

Dasselbe gilt von dem schwefelsauren Eisenoxydul, da Jedermann weiss, dass ein Rostfleck auf Leinwand endlich ein Loch erzeugt, und es eben so bekannt ist, dass Leinwand nichts weiter als Pflanzenfaser ist.

Ausser den angeführten Gründen gegen diese verschiedenen Conservationsmittel führen wir noch an, dass keins derselben der wissenschaftlichen Aufgabe, das Holz vollkommen undurchdringlich zu machen, genügt.

5. Zu allen Zeiten suchte man das Bauholz durch einen Ueberzug mit Oel oder Harz zu conserviren; dieses Mittel ist unstreitig das rationellste; wenn man durch dasselbe noch nicht zu den gewünschten Resultaten gelangte, so lag diess wohl daran, dass dieses Mittel nicht auf die rechte Art angewendet wurde.

Unser Verfahren besteht darin, die Enden der Hölzer zu trocknen, ihre hygrometrischen Eigenschaften durch beginnende Verbrennung zu neutralisiren und dieselben dann mittelst eines Kitts, der in die Faser eindringt, hermetisch zu verschliessen. Dieser Kitt setzt sich in der Faser fest und schützt diese Theile vor zerstörender Einwirkung.

Das Verfahren selbst ist einfach, kurz, wenig kostspielig, kann selbst von weniger intelligenten Personen ausgeführt werden und erfordert weder Apparate, noch eine Werkstatt. Dasselbe besteht darin:

1. Die Enden des zu conservirenden Holzstückes mit irgend einem Kohlenwasserstoff, z. B. mit Schieferöl *(huile de schiste)* zu tränken; dasselbe dringt schnell ein.

2. Die Enden anzuzünden und in dem Augenblicke, in welchem die Flamme erlischt, dieselben einige Centimeter hoch in ein heisses Gemisch von schwarzem Pech, Theer und Gummilack zu tauchen; dieses Gemisch wird zwischen die Fasern aufgesaugt und bildet an jedem Ende des Holzes eine Art von undurchdringbarer, unveränderlicher Bedeckung.

3. Das Holz darauf in seiner ganzen Länge nach dem gewöhnlichen Verfahren zu theeren.

LXI.

Ueber das Reifen der Früchte.

Von

E. Frémy.

(Annales de chim. et de phys. XXIV, 6.)

Untersuchung des Fleisches der Früchte.

In der letzten Zeit beschäftigten sich die Chemiker mit der nauen Bestimmung der Zusammensetzung einer grossen Anhl organischer Körper und mit der Untersuchung der Zertzungen, die dieselben unter dem Einflusse gewisser Reagentien leiden; aber die meisten der so interessanten Fragen in Bezug f die Pflanzenphysiologie blieben fast unerledigt. Die Vornge, die wir in unsern Laboratorien wahrnehmen, bieten auch wöhnlich nur sehr entfernte Beziehungen zu denen dar, die den Pflanzen stattfinden.

Es würde jedoch von Wichtigkeit sein, die Methode der alyse und der Beobachtung, welche die Chemie heutzutage sitzt, auf die Pflanzenphysiologie anzuwenden und zu untersuen, ob die natürlichen Agentien, welche die so verschiedenen Mofications in den Pflanzen hervorbringen, mit den Reagentien rglichen werden können, die von den Chemikern zur Veränrung der organischen Substanzen angewendet werden.

Das Reifen der Früchte schien mir zu dieser Art von Unsuchungen besonders geeignet, ich glaubte daher, dass es vertelst der Analyse möglich sein würde, die Veränderungen, elche eine Frucht während des Reifens erleidet, zu untersuchen d die Einflüsse, unter denen die Veränderungen vor sich gen, zu bestimmen.

Die gegenwärtige Abhandlung hat zum Zweck, die Zusamensetzung des Fleisches einer Anzahl von Früchten kennen zu hren und die Veränderungen zu bestimmen, die in der Frucht ährend des Reifens und durch den Einfluss einiger Reagentien statt-

finden, welche durch ihre langsame Wirkung den natürlichen Agentien verglichen werden können.

Ich war der Ansicht, dass, bevor ich die Veränderungen, die in der Zusammensetzung des Saftes während des Reifens stattfinden, untersuchte, zuerst die chemische Natur des Gewebes, welches denselben einschliesst, kennen lernen müsste. Nachdem dieser erste Punct erhellt ist, werde ich versuchen, folgende Fragen zu lösen:

1. Welcher Art ist der Einfluss der atmosphärischen Luft auf die Früchte zu verschiedenen Zeiten ihrer Entwickelung? Lässt sich die Respiration der Früchte der der Blätter vergleichen?

2. Erleiden die Säuren, welche sich in den Früchten finden, während des Reifens eine Veränderung und was wird aus ihnen, wenn die Frucht reif ist? Sind sie dann mit Basen gesättigt oder in Wasser und Kohlensäure umgewandelt worden?

3. Von welcher Beschaffenheit sind die Säfte, welche die Frucht während ihrer Entwickelung aufnimmt?

4. Auf welche Weise bildet sich der Zucker in den Früchten?

5. Von welcher Beschaffenheit sind die flüchtigen und färbenden Substanzen, die in der Frucht zur Zeit der Reife erscheinen?

6. Auf welche Weise verändert sich das Fleisch einer Frucht, welche teigig wird *(tourne)*?

Alle diese Fragen sollen in einer Reihe von Abhandlungen beantwortet werden, deren Ganzes hoffentlich eine ziemlich vollständige Arbeit über das Reifen der Früchte liefern wird.

Ich wollte die verschiedenen Körper, welche man aus dem Fleische der Früchte zieht, mit einem allgemeinen Namen bezeichnen, der an ihre hauptsächlichsten Eigenschaften erinnerte, und gebrauchte dazu den Namen *gallertartige Substanz der Vegetabilien.*

Der gallertartige Zustand ist in der That eine der charakteristischsten Eigenschaften der zu beschreibenden Körper; der Zweck desselben scheint zu sein, in dem Fleische der Früchte eine beträchtliche Menge Wasser zurückzuhalten, welche die Entwickelung begünstigt; man muss übrigens darauf verzichten, *in der* Gesammtheit der Eigenschaften Charaktere zu finden,

wie solche die Aufmerksamkeit der Chemiker gewöhnlich auf sich ziehen. Sie sind nicht krystallisirbar, ihre Reinigung ist ausserordentlich schwierig und starke Reagentien, wie Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., verursachen keine reine Umwandlung; diese Substanzen scheinen in der Mitte zu stehen zwischen den unmittelbaren Bestandtheilen der Pflanzen und den organisirten Körpern. Dieser Zwischenzustand bietet für das Studium dieser Substanzen grosses Interesse dar; die Eigenschaften fast aller krystallisirter Körper sind bekannt, alle nicht krystallisirbare Körper aber, welche sich der Organisation nähern, sind bis jetzt nur sehr oberflächlich untersucht worden; es lag diess wohl hauptsächlich an der Schwierigkeit, derartige Untersuchungen vorzunehmen.

Ich würde mich freuen, durch diese Arbeit den Beweis liefern zu können, dass nicht krystallisirbare und amorphe Substanzen Reactionen erzeugen können, die der Beobachtung der Chemiker werth sind.

Pektose.

Ich bezeichne mit diesem Namen eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, welche fast beständig die Cellulose in dem Pflanzengewebe begleitet.

Die Pektose findet sich hauptsächlich in dem Fleisch unreifer Früchte und gewisser Wurzeln, wie der Möhren und Rüben. Da diese Substanz in Wasser vollkommen unlöslich ist und durch eine grosse Anzahl von Reagentien verändert wird, so lässt sie sich von der Cellulose nicht vollständig trennen. Sie hat die Eigenthümlichkeit, unter dem gleichzeitigen Einfluss von Säuren und Wärme sich in einen in Wasser löslichen Körper, in das *Pektin*, umzuwandeln. Essigsäure ist vielleicht die einzige starke Säure, die auf Pektose ohne merkliche Einwirkung ist.

Ehe ich in den Pflanzen die Existenz eines neuen Körpers, der Pektose, annahm, musste ich mich überzeugen, dass dieser Körper nicht etwa eine unlösliche Verbindung des Pektins mit Kalk oder phosphorsaurem Kalk sei; folgende Untersuchungen lassen in dieser Hinsicht keinen Zweifel mehr übrig.

1. Ich fand, dass das Pektin in keinem Falle eine unlösliche Verbindung mit Kalk oder mit Kalksalzen eingehen könne, ohne eine vollständige Veränderung zu erleiden.

2. Ich digerirte Fleisch von Früchten und Wurzeln mehrere Tage lang mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure; hätte das Pektin in dem Fleische im unlöslichen Zustande präexistirt, so hätte es durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden und in der Flüssigkeit aufgefunden werden müssen; ich überzeugte mich, dass jede Verbindung des Pektins mit den Basen durch Säuren augenblicklich und in der Kälte zersetzt werde; nachdem ich das Fleisch mit dem sauren Wasser lange Zeit in Berührung gelassen hatte, konnte ich in der Flüssigkeit nur undeutliche Spuren von Pektin nachweisen; ein wenige Augenblicke fortgesetztes Sieden mit leicht angesäuertem Wasser war hinreichend, um die Pektose, die durch kalte und concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht verändert worden war, in Pektin umzuwandeln.

Ich musste demnach das Vorhandensein eines unlöslichen Principes in dem Pflanzengewebe annehmen, das sich durch die Einwirkung der Säuren in Pektin umwandelte. Die Pektose erklärt übrigens einige Eigenschaften des Fleisches der Früchte oder der Wurzeln, die Pektose nämlich verbindet sich mit dem als Salz in gewissen Wässern enthaltenen Kalke und macht die Früchte während des Kochens hart; sie ertheilt ferner den unreifen Früchten ihre Härte und verwandelt sich während des Kochens oder des Reifens der Früchte in Pektin.

Die Pektose kann nicht mit der Substanz verwechselt werden, welche die Pflanzenzellen bildet, ich überzeugte mich, dass ein wenige Augenblicke lang fortgesetztes Sieden hinreichend ist, alle in dem Fleische der Wurzeln und Früchte enthaltene Pektose in Pektin umzuwandeln, während die Cellulose, den Arbeiten Payen's zufolge, durch die Einwirkung von Säuren keine Spur von Pektin giebt. Es lässt sich demnach die Annahme nicht rechtfertigen, dass die Pflanzenzelle aus einer festen Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen bestehe, und dass der äussere Theil, der nicht mit dem inneren gleich zusammengesetzt sei, sich mit der Zeit unter Mitwirkung der Säuren in Pektin umwandeln könne. Alle von mir angestellten Versuche und Analysen, die ich weiter unten anführen werde, beweisen im Gegentheile, dass zwischen den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Cellulose und denen der Substanz, die das *Pektin* erzeugt, durchaus keine Analogie stattfindet, und dass

ferner das Fleisch der Früchte zwei wesentlich verschiedene feste Substanzen enthält.

Es wäre von Interesse, vermittelst des Mikroskops zu untersuchen, welchen Platz die Pektose in den Pflanzenzellen einnimmt; die vollständige Durchsichtigkeit der Cellulose und der Pektose macht aber diese Untersuchung zu einer sehr schwierigen.

Pektin.

Das Pektin, dessen Entdeckung wir Braconnot verdanken, findet sich fertig gebildet nur in solchen Früchten, die sich im Zustande vorgeschrittener Reife befinden. Es entsteht, wenn Früchte der Einwirkung gelinder Wärme ausgesetzt werden; seine Bildung beruht alsdann auf der Einwirkung der Citronen- und Aepfelsäure, die durch ihre Reaction auf die Pektose letztere in Pektin umwandeln. Um sich davon zu überzeugen, genügt es, das Fleisch eines unreifen Apfels auszupressen und den Saft abzuscheiden; die erhaltene Flüssigkeit enthält keine Spur von Pektin, lässt man dieselbe aber einige Minuten lang mit dem Fleische der Frucht sieden, so sieht man bald Pektin erscheinen, die Flüssigkeit wird schleimig, durch welche Eigenschaft der Saft von fast allen gekochten Früchten charakterisirt ist.

Das Pektin kann sich ferner bilden durch Sieden des Fleisches der Möhren oder Rüben mit einer schwach angesäuerten Flüssigkeit.

Gelingt es gleich leicht, das Pektin abzuscheiden, so ist es doch sehr schwierig, diese Substanz im Zustande absoluter Reinheit zu erhalten.

Das Pektin wird in der That durch die Agentien, die man zu seiner Reinigung anwenden könnte, leicht verändert und es findet sich im Allgemeinen mit fremdartigen Körpern gemischt, deren Trennung die grössten Schwierigkeiten darbietet.

Um das Pektin zu isoliren, wird dasselbe aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das auf diese Weise niedergeschlagene Pektin enthält oft Dextrin, äpfelsauren Kalk, eine eiweissartige Substanz, eine Verbindung von pektischer Säure mit Ammoniaksalzen, die eben so wie das Pektin aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt werden. Hatte man, zur Darstellung des Pektins, Schwefelsäure oder Oxalsäure angewendet, so bilden

sich wirkliche Verbindungen von Pektin mit Säuren, die zu gleicher Zeit mit dem Pektin niederfallen.

Es ist demnach leicht einzusehen, dass diejenigen Chemiker, die zur Darstellung des Pektins sich damit begnügten, die Frucht mit Wasser zu kochen und darauf den Saft mittelst Alkohol zu fällen, ein unreines Product von veränderlicher Zusammensetzung erhalten mussten; diesem Umstande muss man die neuerdings veröffentlichten, widersprechenden Angaben in Bezug auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pektins zuschreiben.

Um das Pektin darzustellen, wendete ich folgende Methode an, die mir allein geeignet schien, diese Substanz im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Anstatt das Pektin auf künstlichem Wege durch Einwirkung der Säuren auf Pektose zu erzeugen, gewinne ich es aus dem Saft der reifen Früchte; ich fand, dass dadurch die Reinigung bedeutend erleichtert werde. Ich presste in der Kälte das Fleisch sehr reifer Birnen aus, filtrirte den Saft, fällte den darin befindlichen Kalk mit Oxalsäure und die eiweissartige Substanz mit einer concentrirten Gerbsäurelösung. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Alkohol behandelt, wodurch sich das Pektin in langen, gallertartigen Faden ausschied; es wurde mit Alkohol gewaschen, darauf in kaltem Wasser gelöst und aus dieser Lösung von Neuem mit Alkohol gefällt. Dasselbe Verfahren wird drei bis vier Mal wiederholt, bis durch die Reagentien in der Flüssigkeit weder Zucker, noch organische Säuren angezeigt werden.

Das Pektin hält hartnäckig Spuren eiweissartiger Substanzen zurück, die erst nach drei- bis viermaligem Fällen durch Alkohol unlöslich werden. Bei der Reinigung des Pektins ist es unerlässlich, den Gebrauch von siedendem Wasser zu vermeiden, da sich dadurch das Pektin schnell verändert. Das Pektin, welches ich für rein hielt und das zu meinen Analysen diente, war vollkommen farblos und verhielt sich gegen Pflanzenfarben neutral; nach dem Glühen hinterliess es einen Rückstand von Asche, der nicht über 1 p. C. betrug.

Ich suchte lange nach einer Methode, durch welche ich die Reinheit des Pektins bestätigen könnte; nach zahlreichen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen, das mir einige Gewissheit darzubieten scheint. Ich behandelte die Pektinlösung *mit überschüssigem* Barytwasser, wodurch ein unlöslicher Nieder-

schlag von pektinsaurem Baryt entsteht; ist das Pektin rein und enthält dasselbe keinen Zucker, Dextrin, äpfelsauren Kalk u. s. w., so darf die filtrirte und zur Trockne verdampfte Flüssigkeit keine Spur von organischer Substanz hinterlassen. Die verschiedenen, von mir analysirten Proben von Pektin wurden stets dieser Prüfung unterworfen.

Da in der letzteren Zeit das Pektin mit anderen Pflanzenbestandtheilen und zwar vorzugsweise mit dem Gummi und dem Schleime verwechselt worden ist, so möchte es nicht überflüssig erscheinen, die Haupteigenschaften dieser Substanz kurz anzuführen.

Das Pektin ist weiss, in Wasser löslich, nicht krystallisirbar, durch Alkohol als Gallerte fällbar, wenn seine Lösung verdünnt ist; aus concentrirten Lösungen wird es durch Alkohol in langen Fäden ausgeschieden. Gegen Pflanzenpapiere verhält es sich indifferent. In reinem Zustande darf es durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt werden; diese Eigenschaft hat es jedoch nur, wenn es auf kaltem Wege dargestellt wurde; gewöhnlich ist das Pektin mit einer gewissen Menge von Parapektin gemischt und wird dann durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Durch basisch-essigsaures Bleioxyd entsteht in der Lösung ein reichlicher Niederschlag; auf das polarisirte Licht übt das Pektin keine drehende Einwirkung aus.

Alkalien oder alkalische Basen wandeln es augenblicklich in Pektinsäure um und diese Salze geben, mit Säuren behandelt, unlösliche Pektinsäure. Diese Eigenschaft ist eine so bestimmte, dass ich nicht begreifen kann, wie mehrere Chemiker das Pektin mit dem Gummi und dem Schleime und hauptsächlich mit der in Wasser unlöslichen Pektinsäure verwechseln konnten. Es war mir gleichfalls unmöglich anzunehmen, dass man, wie erst neuerdings bekannt gemacht worden ist, das Pektin durch Einwirkung einer Natronlösung von 36° auf Holzfaser erhalten habe, da ein einziger Tropfen einer Natronlösung hinreichend ist, um das Pektin wesentlich zu verändern und in pektinsaures Salz umzuwandeln.

Das Pektin kann sich unter dem Einflusse eines eigenthümlichen Ferments, das ich *Pektase* nenne, in eine gallertartige Säure verwandeln, die weiter unten unter dem Namen der *Pek-*

tosinsäure beschrieben werden wird. Säuren wandeln das Pektin in *Metapektinsäure* um.

Analyse des Pektins.

Alle Analysen des Pektins und der andern in dieser Abhandlung betrachteten Körper wurden mit fein gepulvertem Kupferoxyd ausgeführt; nach der Verbrennung wurde stets ein Strom Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre geleitet.

Bei diesen Analysen wurde die kleine Menge der beim Verbrennen des Pektins zurückbleibenden Asche in Berechnung gebracht.

I. 0,412 Grm. Substanz gaben 0,204 Wasser und 0,600 Kohlensäure.

II. 0,360 Grm. Substanz gaben 0,180 Wasser und 0,522 Kohlensäure.

III. 0,347 Grm. Substanz gaben 0,171 Wasser und 0,516 Kohlensäure.

Daraus folgt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Aequivalente.	Theorie.
H	5,49	5,55	5,47	48	5,08
C	39,71	39,51	40,54	64	40,67
O	54,80	54,94	53,99	64	54,25
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Bei Darstellung des Pektins nach verschiedenen Methoden und besonders durch Behandeln des Möhrenfleisches mit sehr verdünnten Säuren ist es mir zuweilen vorgekommen, ein Pektin zu erhalten, das die Eigenschaft besass, mit Wasser eine Gallerte zu geben, während das reine Pektin gummiartig ist und bei seiner Lösung in Wasser niemals eine Gallerte bildet. Anfänglich glaubte ich, dieser gallertartige Körper sei durch Säuren unvollständig umgewandelte Pektose; bei sorgfältigerer Prüfung erkannte ich aber, dass dieselbe aus einer Verbindung von Pektinsäure mit Ammoniaksalzen bestand, welche letztere durch die Einwirkung der Säure auf das Fleisch der Wurzeln entstehen; es ist diess diese merkwürdige Verbindung, die sich beim Sieden zersetzt, in neutralen Flüssigkeiten unlöslich wird und fortwährend ein Häutchen auf der Oberfläche der Lösungen von unreinem Pektin beim Abdampfen bildet. Diese Verbindung wird bei Prüfung der Eigenschaften der Pektinsäure näher beschrieben werden.

Es ist mir übrigens kein Mittel bekannt, um Pektin, das

mit Pektinsäure und Ammoniaksalzen gemengt ist, rein zu erhalten. Die Gegenwart dieser Verbindung ist von den Chemikern, die das Pektin untersuchten, übersehen worden; dieser Irrthum ist zum Theil die Ursache der in früheren Abhandlungen angeführten unrichtigen Angaben. Es ist angegeben worden, dass das anfänglich in einer sauren Flüssigkeit lösliche Pektin unlöslich werde, nachdem es einige Male durch Alkohol gefällt worden sei; man hat ferner gesagt, das Pektin habe eine saure Reaction u. s. w. Alle diese Beobachtungen wurden mit unreinem Pektin angestellt.

Man darf nicht übersehen, dass Pektin, aus einer Wurzel dargestellt, die Pektinsäure enthält, nie vollkommen rein sein kann, es ist stets mit Pektinsäure gemischt, welche mehr oder weniger seine wesentlichen Eigenschaften verändert.

Einwirkung des Wassers auf das Pektin. Parapektin.

Lässt man eine wässrige Pektinlösung einige Stunden lang sieden, so verliert das Pektin zum Theil sein gummiartiges Ansehen und wandelt sich in eine neue Substanz um, die ich ***Parapektin*** genannt habe.

Das Parapektin ist gegen Pflanzenfarben indifferent, sehr löslich in Wasser und nicht krystallisirbar, unlöslich in Alkohol, durch welchen es aus seiner wässrigen Lösung als Gallerte gefällt wird; durch die Einwirkung löslicher Basen bildet es Pektinsäure und bietet überhaupt die grössten Analogien mit dem Pektin dar. Das Parapektin besitzt jedoch eine Eigenschaft, durch die es hinlänglich von dem Pektin unterschieden werden kann, die Eigenschaft nämlich, neutrales essigsaures Bleioxyd zu fällen, während das Pektin dieses Reagens nicht trübt. Die Chemiker welche das Pektin untersuchten, operirten fast immer mit einem Gemenge von Pektin und Parapektin.

Das Parapektin entsteht durch die Einwirkung des siedenden Wassers auf das Pektin und findet sich stets in einem gewissen Verhältnisse in dem auf warmem Wege erhaltenen Pektin.

Zusammensetzung des Parapektins.

Wenn Parapektin im Luftbade genau bei 100° getrocknet

worden ist, so hat es genau dieselbe Zusammensetzung wie das Pektin und kann durch die Formel

$$C_{64}H_{48}O_{64}$$

ausgedrückt werden. Bei 140° aber verliert das Parapektin eine gewisse Menge Wasser, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I.		II.	
Substanz	0,484	Substanz	0,403
Wasser	0,261	Wasser	0,201
Kohlensäure	0,745	Kohlensäure	0,602.
In 100 Theilen.		In 100 Theilen.	
H	5,98	H	5,53
C	41,97	C	42,42
O	52,05	O	52,05
	100,00		100,00.

Aequivalente.		Theorie.	
C	64	C	41,48
H	46	H	4,97
O	62	O	53,55
			100,00.

Man wird finden, dass die Formel, die ich für das Parapektin angenommen habe, nicht vollkommen mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmt. Ich fand etwas mehr Wasserstoff und Kohlenstoff, als das Parapektin wirklich enthält.

Wenn ich vorstehende Formel annahm, so geschah es, weil bei den Analysen nicht krystallinischer Körper, welche beim Verbrennen Asche hinterlassen, es unmöglich ist, die berechneten Quantitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff zu finden; nebenbei ist noch zu berücksichtigen, dass das Parapektin fast immer mit einer kleinen Menge einer eiweissartigen Substanz gemengt ist, die mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Um mich davon zu überzeugen, unterwarf ich das Parapektin mehreren Reinigungen und versuchte dazu fortgesetztes Sieden, die Anwendung der Gerbsäure und des basisch-essigsauren Bleioxydes; letzteres Reagens fällt, in sehr kleiner Menge angewendet, das Parapektin nicht und bewirkt im Gegentheile die Ausscheidung der eiweissartigen Substanz. Ich fand, dass in dem Maasse, als das Parapektin sich dem reinem Zustande nähert, seine Zusammensetzung mit den berechneten Zahlen mehr übereinstimmt. Folgende Analysen wurden mit einem drei Mal gereinigten Parapektin angestellt.

I.		II.		III.	
Substanz	0,484	Substanz	0,412	Substanz	0,425
Wasser	0,236	Wasser	0,211	Wasser	0,210
Kohlensäure	0,777	Kohlensäure	0,648	Kohlensäure	0,647.

I. In 100 Theilen.		II. In 100 Theilen.		III. In 100 Theilen.	
H	5,41	H	5,68	H	5,49
C	43,77	C	42,88	C	41,51
O	50,82	O	51,44	O	53,01.

Sättigungscapacität des Parapektins.

Die Sättigungscapacität des Parapektins ist nur schwierig genau zu bestimmen, da diese Substanz mit den Basen und hauptsächlich mit dem Bleioxyd Salze bildet, die bald ein, bald zwei Aequivalente Base enthalten.

Parapektinsaures Bleioxyd	0,343
Bleioxyd	0,041.
Daraus folgt 11,9 p. C. Bleioxyd.	

Drücken wir das parapektinsaure Bleioxyd durch die Formel

$$C_{64}H_{46}O_{62}, HO, PbO$$

aus, so giebt die Berechnung 10,6 p. C. Oxyd. Bei einigen Versuchen erhielt ich parapektinsaures Bleioxyd mit zwei Aequivalenten Base, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I.		II.	
Salz	1,482	Salz	0,305
Parapektin	0,391	Parapektin	0,245
Bleioxyd	0,091.	Bleioxyd	0,060.
Daraus folgen 18,8 p. C. Bleioxyd.		Daraus folgen 19,6 p. C. Bleioxyd.	

Drückt man das zweibasische parapektinsaure Bleioxyd durch

$$C_{64}H_{46}O_{62}, 2PbO$$

aus, so giebt die Berechnung 19,4 p. C. Bleioxyd. Analysen, deren Resultate ich hier nicht anführen will, scheinen zu beweisen, dass sich das Parapektin selbst mit drei Aequivalenten Bleioxyd verbinden kann.

Analysen des zweibasischen parapektinsauren Bleioxyds.

		Zusammensetzung des wasserfreien Parapektins.		Theorie.	
Salz	0,584				
in dem Salz enthaltenes Parapektin	0,460				
Wasser	0,225	H	5,42	H_{46}	4,97
Kohlensäure	0,708	C	41,95	C_{64}	41,18
		O	52,63	O_{62}	53,85
			100,00		100,00.

Diese Analyse zeigt, dass das mit Bleioxyd verbundene Parapektin fast dieselbe Zusammensetzung wie das bei 140° getrocknete Parapektin hat.

Einwirkung verdünnter Säuren auf das Parapektin.

Metapektin. Wird Parapektin mit einer verdünnten Säure gekocht, so verwandelt es sich schnell und geht in einen neuen Körper über, welchen ich mit dem Namen *Metapektin* bezeichne.

Das Metapektin, das auch mit Recht *Metapektinsäure* genannt werden könnte, hat entschieden saure Eigenschaften und röthet Lakmuspapier. Es löst sich in Wasser, ist nicht krystallisirbar, ist in Alkohol wie die vorhergehenden Körper unlöslich und wird durch die Einwirkung der Basen in Pektinsäure verwandelt. Der wesentlichste Charakter des Metapektins ist, Chlorbaryum zu fällen, während Pektin und Parapektin durch dieses Reagens nicht gefällt werden.

Zusammensetzung des Metapektins.

Das bei 100° getrocknete Metapektin ist mit dem Pektin und Parapektin isomer.

Es wird durch die Formel:

$$C_{64}H_{48}O_{64}$$

ausgedrückt. Wenn es bei 140° getrocknet wird, so verliert es wie das Parapektin zwei Aequivalente Wasser und hat die Formel:

$$C_{64}H_{46}O_{62}.$$

Metapektin	0,503
Wasser	0,253
Kohlensäure	0,772.

In 100 Theilen.	Aequivalente.	Theorie.
H 5,58	H 46	4,97
C 41,85	C 64	41,48
O 52,57	O 62	53,55
100,00		100,00.

Analyse des metapektinsauren Bleioxydes.

I.		II.	
Bleisalz	0,386	Bleisalz	0,272
Bleioxyd	0,076	Bleioxyd	0,057
Metapektin	0,310.	Metapektin	0,215.
Daraus folgen	19,6 p. C. Säure.	Daraus folgen	20,9 p. C. Säure.

Elementaranalyse des metapektinsauren Bleioxydes.

I.		II.	
Salz	0,715	Salz	0,477
Metapektin	0,574	Metapektin	0,377
Wasser	0,290	Wasser	0,185
Kohlensäure	0,872	Kohlensäure	0,583.

Procentische Zusammensetzung des wasserfreien Metapektins.

	I.	II.	Aequivalente.	Theorie.
H	5,60	5,44	H 46	4,97
C	41,42	42,17	C 64	41,48
O	52,98	52,44	O 62	53,55
	100,00	100,00		100,00.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass das metapektinsaure Bleioxyd isomer mit dem zweibasischen parapektinsauren Bleioxyd ist.

Sättigungscapacität der Metapektinsäure, in Verbindung mit Baryt, durch Fällen des Metapektins mit Chlorbaryum erhalten.

I.		II.	
Barytsalz	0,398	Barytsalz	0,100
Baryt	0,056	Baryt	0,015
Metapektin	0,342	Metapektin	0,085.
Daraus folgen 14 p. C. Baryt.		Daraus folgen 15 p. C. Baryt.	

Drücken wir den metapektinsauren Baryt durch die Formel

$$C_{64}H_{46}O_{62}, 2BaO$$

aus, so giebt die Berechnung 14,1 p. C. Baryt.

Das Metapektin kann mit den Säuren Doppelverbindungen bilden, die sich in Wasser lösen und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden.

Die Verbindung des Metapektins mit der Chlorwasserstoffsäure wird durch Sieden des Metapektins mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fällen der Flüssigkeit mit Alkohol erhalten; sie reagirt gegen Pflanzenpapiere sauer und fällt Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd.

Schwefelsäure und Oxalsäure können ebenfalls mit dem Metapektin lösliche und gallertartige Verbindungen bilden, welche den vorhergehenden ähneln.

Es schien mir von Wichtigkeit, hier die Existenz dieser Verbindungen darzuthun, welche sich oft bilden, wenn man Pektose der Einwirkung von Säuren aussetzt; sie können durch ihre Gegenwart die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pektins wesentlich ändern.

Ich erkannte in der That, dass Pektin, welches durch Einwirkung von Oxalsäure auf Pektose dargestellt worden war, etwas Oxalsäure enthielt, wodurch bei der Analyse überschüssiger Kohlenstoff erhalten wurde. Das mittelst Schwefelsäure und Chlor-

wasserstoffsäure erhaltene Pektin enthielt oft Spuren der zur Darstellung angewendeten Säuren.

Die drei so eben beschriebenen Körper bilden die erste Classe der gallertartigen Körper, sie sind in Wasser löslich, gummiartig, durch Alkohol fällbar und besitzen Eigenschaften, die sie von einander vollständig unterscheiden. Der erste dieser Körper ist neutral und fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht, der zweite ist ebenfalls neutral, bildet aber in neutralem essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Niederschlag, der dritte endlich röthet Lakmus und fällt Chlorbaryum.

Pektinsäuregährung.

Pektose.

Ehe ich die Untersuchung der gallertartigen Körper weiter fortsetze, muss ich die Veränderung anführen, welche diese Körper erleiden, wenn man sie der Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments aussetzt. Ich bezeichne diese Veränderung mit dem Namen der *Pektinsäuregährung.*

Es ist bekannt, dass dieselbe Frucht gewöhnlich den unmittelbaren Bestandtheil und das Ferment enthält, durch welches letztere der unmittelbare Bestandtheil verändert werden kann. So findet sich z. B. in der Weinbeere das Ferment neben dem Zucker, in den bittern Mandeln die Synaptase neben dem Amygdalin, in der gekeimten Gerste die Diastase neben dem Stärkemehl. Ich musste deshalb untersuchen, ob neben den gallertartigen Substanzen nicht ein Ferment vorhanden wäre, das ihre Umwandlungen hervorbringt.

In der That fand ich in allen Geweben, welche die Pektose enthalten, einen Körper von ganz eigenthümlicher Einwirkung auf das Pektin; er liesse sich in jeder Beziehung mit der Diastase, Synaptase u. s. w. vergleichen, ich gebe demselben den Namen *Pektase.*

Die Pektase ist das Ferment der gallertartigen Substanzen; es lässt sich erhalten, indem man den Saft frischer Mohrrüben mittelst Alkohol fällt. Nach dieser Fällung wird die ursprünglich in Wasser lösliche Pektase unlöslich, verliert aber dadurch keineswegs ihre Wirkung auf die gallertartigen Substanzen.

Wird Pektase in eine Pektinlösung gebracht, so hat dieselbe die merkwürdige Eigenschaft, das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper umzuwandeln.

Diese Reaction constituirt die Pektinsäuregährung, sie ist mit keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluss der Luft vor sich; ich überzeugte mich, dass eine Pektinlösung, mit Pektase gemischt, schnell gallertartig wird, wenn man sie in den obern Theil einer mit Quecksilber angefüllten Eprouvette bringt. Die Pektinsäuregährung geht hauptsächlich, wie alle Gährungen, bei der Temperatur von 30° vor sich.

Die Pektase ist nicht krystallisirbar; mit Wasser mehrere Tage lang hingestellt, zersetzt sie sich schnell, bedeckt sich mit Schimmel und verhält sich dann nicht mehr als Pektinsäureferment. Fortgesetztes Sieden hebt ebenfalls ihre Wirkung auf das Pektin auf. Sie besteht in dem pflanzlichen Organismus in zwei verschiedenen Zuständen, in einem löslichen und einem unlöslichen.

Wurzeln, wie Möhren und Runkelrüben, enthalten lösliche Pektase, ihr Saft bewirkt in der That die Pektinsäuregährung, während der Saft von Aepfeln und andern sauren Früchten nicht auf Pektin einwirkt. Die Pektase findet sich in diesen Früchten in unlöslichem Zustand und begleitet den unlöslichen Theil des Fleisches; bringt man Fleisch unreifer Aepfel in eine Pektinlösung, so sieht man letztere, nach einiger Zeit, gallertartig werden, es bilden sich alsdann zwei gallertartige, in kaltem Wasser unlösliche Säuren, die Pektosinsäure und die Pektinsäure.

Lösliche Pektase wird durch Coagulation mittelst Alkohol in unlösliche verwandelt; fällt man Möhrensaft, in welchem die Gegenwart und die Wirksamkeit der Pektase durch vorläufige Versuche dargethan worden ist, durch Alkohol, behandelt den Niederschlag wieder mit Wasser und trennt die Flüssigkeit durch Filtriren, so ist das Filtrat ohne alle Einwirkung auf Pektin, während der Niederschlag, nach Verlauf einiger Zeit, die Pektinsäuregährung erzeugt.

Betrachtet man die verschiedenen Erscheinungen, welche die Pektinsäuregährung begleiten, so sieht man, dass diese Gährung die grösste Aehnlichkeit mit der *Milchsäuregährung* zeigt. Die Pektinsäuregährung geht eben so wie die Milchsäuregährung bei abgeschlossener Luft ohne Gasentwickelung vor sich, die entstehenden Substanzen sind Säuren, welche sich von dem Körper, der der Einwirkung des Ferments ausgesetzt wurde, nur durch

eine gewisse Menge Wasser und durch ihre Sättigungscapacität unterscheiden.

Nachdem ich nun die Erscheinungen bei der Pektinsäuregährung angegeben habe, will ich die Verbindungen untersuchen, welche durch die Einwirkung der Pektase auf die gallertartigen Substanzen entstehen, und beginnen mit den beiden in kaltem Wasser unlöslichen Säuren, welche sich in der Reihe der gallertartigen Körper dem Metapektin anschliessen.

Pektosinsäure.

Diese Säure, die bis jetzt noch von keinem der Chemiker, die sich mit Untersuchung des Pektins beschäftigt haben, bezeichnet worden ist, wird mit Leichtigkeit dargestellt. Man erhält sie, indem man zu einer Pektinlösung Pektase bringt; dasjenige, was zuerst entsteht und das Wasser gallertartig macht, ist die Pektosinsäure.

Dieselbe Säure bildet sich ferner durch verdünnte und kalte Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak, kohlensauren Alkalien, auf das Pektin; es erzeugen sich in diesem Falle pektosinsaure Salze, welche beim Behandeln mit Säuren Pektosinsäure geben.

Die Pektosinsäure ist gallertartig, in kaltem Wasser kaum löslich; durch Säuren wird sie vollständig unlöslich, sie löst sich in siedendem Wasser, die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte.

Die Pektosinsäure verwandelt sich durch die Einwirkung von siedendem Wasser, von Pektase oder überschüssig angewendeten Alkalien schnell in Pektinsäure um.

Die pektosinsauren Salze sind gallertartig und nicht krystallisirbar.

Zusammensetzung der Pektosinsäure.

	Säure	0,300
	Wasser	0,142
	Kohlensäure	0,452.

In 100 Theilen.	Aequivalente.	Theorie.
H 5,25	H 23	H 4,97
C 41,08	C 32	C 41,48
O 53,67	O 31	O 53,55
100,00		100,00.

Pektosinsaures Bleioxyd.

Salz	0,458
Oxyd	0,150
Säure	0,308.

Daraus folgen 32,7 p. C. Oxyd.

Drückt man diess pektosinsaure Bleioxyd durch die Formel

$$C_{32}H_{21}O_{29},2PbO$$

aus, so giebt die Theorie 33,4 p. C. Oxyd.

Elementaranalyse des pektosinsauren Bleioxyds.

		Procent. Zusammens. der wasserf. Pektosins.		Aequivalente.		Theorie.
Salz	0,737					
verbundene Säure	0,495	H	5,18	H	21	4,71
Wasser	0,231	C	42,91	C	32	43,14
Kohlensäure	0,779	O	51,91	O	29	52,15
			100,00			100,00.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Pektosinsäure zwei Aequivalente Wasser verliert, indem sie sich mit zwei Aequivalenten Bleioxyd verbindet.

Die Sättigungscapacität der Pektosinsäure ist schwierig zu bestimmen, da sich diese Säure unter dem Einfluss einer Base leicht in pektische Säure umwandelt.

Das von mir dargestellte pektosinsaure Barytsalz schien mir jedoch zur Bestimmung des Aequivalents der Pektosinsäure ziemlich geeignet, ich stellte dieses Salz durch Fällen des Pektins mit Barytwasser dar und trug Sorge, dass Pektin stets im Ueberschusse vorhanden war, da durch den Einfluss der Base das pektosinsaure Salz leicht in pektinsaures hätte umgewandelt werden können. Ich überzeugte mich, dass das so dargestellte pektosinsaure Barytsalz kein pektinsaures Salz enthält, durch Behandeln nämlich mit einer schwachen Säure löste es sich vollständig auf, während ein Gemenge von pektosinsaurem und pektinsaurem Salz die Pektinsäure unlöslich zurückgelassen haben würde.

Die Analyse des pektosinsauren Baryts bestätigte die schon früher aufgestellte Formel der Pektosinsäure, nur enthält dieses Salz ein Aequivalent Wasser mehr als das pektosinsaure Bleioxyd.

I.		II.	
Pektosinsaur. Baryt	0,502	Pektosinsaur. Baryt	0,424
Baryt	0,121	Baryt	0,105
Säure	0,381.	Säure	0,319.
Daraus folgen 24,1 p. C. Baryt.		Daraus folgen 24,7 p. C. Baryt.	

Drückt man den pektosinsauren Baryt durch die Formel

$$C_{32}H_{21}O_{29}, HO, 2BaO$$

aus, so giebt die Theorie 25,3 p. C. Baryt.

Pektinsäure.

Die Unlöslichkeit der Pektinsäure in Wasser, das gallertartige Aussehen und die leichte Darstellungsart derselben mussten schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen merkwürdigen Körper richten; deshalb ist auch die Pektinsäure bis jetzt das einzige Glied der Reihe der gallertartigen Körper, das mit einiger Sorgfalt untersucht worden ist.

Es ist bekannt, dass die Pektinsäure von Braconnot entdeckt wurde. Ich brauche hier nicht erst die Eigenschaften der Pektinsäure anzuführen, die man in jedem Lehrbuch der Chemie verzeichnet findet, ich erwähne nur diejenigen Eigenschaften dieser Säure, die noch nicht angegeben worden sind.

Die Pektinsäure entsteht durch die Einwirkung der Pektase auf das Pektin; lässt man eine Auflösung von Pektin, in der sich Pektase suspendirt befindet, einige Zeit lang bei einer Temperatur von 30° stehen, so verwandelt sich das Pektin zuerst in Pektosinsäure, darauf in Pektinsäure. Verdünnte Lösungen von Kali, Natron, kohlensaurem Ammoniak, Kalk-, Baryt- und Strontianwasser verwandeln fast augenblicklich das Pektin in Pektinsäure. Aus ihren Salzen scheidet man die Pektinsäure durch Säuren aus.

Gewöhnlich stellt man die Pektinsäure durch Sieden des Fleisches der Wurzeln mit verdünnten Lösungen von kohlensauren Alkalien dar; in diesem Falle ist es die Pektose, die sich in dem Fleische in unlöslichem Zustande befindet, welche sich durch den Einfluss der kohlensauren Alkalien in Pektinsäure umwandelt. Ich hielt es für wichtig, zu untersuchen, ob die Pektinsäure in dem Fleische der Wurzeln und Früchte präexistirt, oder ob dieselbe das Resultat der Einwirkung der Reagentien auf Pektose ist. Zu diesem Zwecke unterwarf ich Fleisch von Möhren, Rüben oder Runkelrüben der Einwirkung schwacher Säuren, um in der Siedehitze die Pektose in Pektin zu verwandeln; es bildete sich anfänglich eine beträchtliche Menge von Pektin, welche sich auflöste; ich ersetzte diese Flüssigkeit durch eine ebenfalls saure und erschöpfte die Einwirkung der Säuren

auf das Mark, bis die Flüssigkeit keine Spur von Pektin mehr enthielt. Dieser Versuch erforderte lange Zeit fortgesetztes Sieden; da die Cellulose die letzten Spuren von Pektose der auflösenden Wirkung der Säuren lange entzieht.

Nachdem die in dem Fleische enthaltene Pektose vollständig durch die Säuren in Pektin umgewandelt worden war, behandelte ich das Fleisch darauf mit einer alkalischen Flüssigkeit, um die Pektinsäure, die sich möglicherweise in freiem Zustande befinden konnte, aufzulösen.

Ich erhielt bei einigen Versuchen kleine Mengen von Pektinsäure und bei anderen wieder keine Spur derselben; ich glaube gefunden zu haben, dass ältere Wurzeln mehr Pektinsäure enthalten als frische. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass der grösste Theil der Pektinsäure, die man durch Behandeln des Wurzelfleisches mit verdünnten alkalischen Lösungen erhält, das Resultat der Umwandlung der Pektose in Pektinsäure unter Mitwirkung der Alkalien ist. Der Versuch zeigt jedoch, dass die Wurzeln, in einigen Fällen, eine gewisse Menge von pektinsauren Salzen enthalten können.

Es ist übrigens nicht möglich, durch den vorstehenden Versuch die Menge der in dem Pflanzengewebe präexistirenden Pektinsäure zu bestimmen, da die Säuren, welche man zu der Umwandlung der Pektose in Pektin anwendet, die pektinsauren Salze zersetzen und die Pektinsäure abscheiden; diese verwandelt sich während des Siedens, oder löst sich in den Salzen, welche während des Kochens des Fleisches mit den Säuren entstehen.

Die Pektinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich und in siedendem kaum löslich; lässt man aber das Wasser, welches die Pektinsäure zertheilt enthält, längere Zeit sieden und erneuert das verdampfende Wasser, so verschwindet die Pektinsäure vollständig und wandelt sich in eine neue, in Wasser lösliche und zerfliessliche Säure um. Diese Umwandlung geht so rasch vor sich, dass Pektinsäure, in noch feuchtem Zustande in ein Luftbad gebracht, sich stets mit einer gewissen Menge der zerfliesslichen Säure gemengt findet. Ich fand, dass Pektinsäure, noch feucht in ein Luftbad gebracht, sich braun färbt, hygroskopisch wird und an kaltes Wasser einen stark sauer reagirenden Körper abgiebt.

Um diese Veränderung zu vermeiden, ist es unerlässlich, zuerst die Pektinsäure kalt im leeren Raume zu trocknen und

sie erst dann in's Luftbad zu bringen, wenn durch den luftleeren Raum die grösste Menge der Feuchtigkeit entzogen worden ist.

Die nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Pektinsäure ist stets mit einem stickstoffhaltigen Körper von eiweissartiger Beschaffenheit gemengt, welcher sich eben so wie die Pektinsäure in alkalischen Flüssigkeiten löst und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt wird. Ich wies die Gegenwart dieses eiweissartigen Stoffes nach, indem ich die Pektinsäure durch die Einwirkung von kochendem Wasser veränderte; Pektinsäure löste sich auf, während ein geringer Absatz von Albumin zurückblieb. Dieser eiweissartige Körper ist oft hinreichend, um die Zusammensetzung der Pektinsäure zu verändern.

Um diese Substanz zu entfernen, ist es am besten, die Pektinsäure mit Ammoniak zu verbinden und das pektinsaure Ammoniak einige Zeit lang zu kochen; die Flüssigkeit trübt sich bald und scheidet das Albumin in Gestalt eines grau-weissen Niederschlages aus; die anfänglich gelbliche Flüssigkeit entfärbt sich gänzlich. Dieses Verfahren gelingt jedoch nicht immer, oft sah ich, dass das pektinsaure Ammoniak selbst nach mehrstündigem Kochen seine Färbung beibehielt; in diesem Falle muss man zu basisch-essigsaurem Bleioxyde seine Zuflucht nehmen, das, in geringen Mengen in das Ammoniaksalz gebracht, einen gelben Niederschlag erzeugt, in welchem sich alle stickstoffhaltige Substanz befindet.

Nach folgender Methode erhält man die Pektinsäure vollkommen rein und weiss. Zuerst stellt man Pektin dar, indem man gut ausgewaschene, geriebene Möhren mit durch Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuertem Wasser auskocht; die filtrirte, Pektin in Lösung haltende Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron behandelt, welches durch Sieden das Pektin in pektinsaures Natron umwandelt. Dieses Salz giebt, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, Pektinsäure, die mit destillirtem Wasser gewaschen werden muss. Bei dieser Darstellungsart muss ein Ueberschuss an kohlensaurem Natron vermieden werden, da sich ausserdem die Pektinsäure zersetzen und in die in Wasser lösliche Metapektinsäure umwandeln würde. Es ist jedoch auch die hinreichende Menge von kohlensaurem Natron anzuwenden; wäre zu wenig desselben vorhanden, so würde sich nur pektosin-

saures Salz erzeugen, das durch Säuren Pektosinsäure giebt, welche sich vollständig im Wasser während des Waschens auflösen würde. Nur durch Versuche kann man die Menge des Alkalisalzes erfahren, die zur Umwandlung des Pektins in pektinsaures Alkali erforderlich ist.

Die Einwirkung der Alkalien auf die Pektinsäure erklärt die Schwierigkeiten der Bereitung dieser Säure. Es findet oft statt, dass nach dem Sieden des Möhrenfleisches mit kohlensaurem Natron eine Flüssigkeit erhalten wird, die nur Spuren von Pektinsäure enthält; in diesem Falle hatte man einen zu grossen Ueberschuss an Alkali angewendet, wodurch die Pektinsäure in lösliche Metapektinsäure umgewandelt worden ist. Diese Umwandlung der Pektinsäure verräth sich stets durch die braune Färbung, welche die Flüssigkeit annimmt.

Ich will nun die Vorsichtsmaassregeln anführen, die zur genauen Bestimmung der Sättigungscapacität der Pektinsäure und zur Darstellung unlöslicher pektinsaurer Salze von constanter Zusammensetzung unerlässlich sind.

Pektinsäure löst sich selbst in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten sehr leicht auf, im Ueberschusse angewendete Alkalien verändern sie schnell; auf diese Weise geschieht es, dass eine Lösung von pektinsaurem Kali, die man mit überschüssigem Kali kocht, nach einiger Zeit keine Spur von Pektinsäure mehr enthält und durch Säuren nicht gefällt wird. Zur Darstellung eines reinen pektinsauren Salzes muss man deshalb überschüssiges Alkali und den Einfluss fortgesetzten Siedens vermeiden.

Eine grosse Anzahl von Neutralsalzen, fast alle Ammoniaksalze der organischen Säuren und hauptsächlich die löslichen pektinsauren Salze haben die Eigenthümlichkeit, beträchtliche Mengen von Pektinsäure zu lösen; auf diese Weise erhält man lösliche pektinsaure Salze von sehr veränderlicher Zusammensetzung; sie enthalten einen grossen Ueberschuss an Pektinsäure, indem sich diese letztere in den zur Bildung neutraler Salze unzureichenden Mengen von Kali, Natron oder Ammoniak löst. Ich füge noch hinzu, dass die löslichen pektinsauren Salze in Lösungen von ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd basische Niederschläge erzeugen und dass folglich durch Zusatz von *essigsaurem Bleioxyd zu pektinsaurem* Ammoniak, das überschüssige

Base enthält, pektinsaures Bleioxyd gefällt wird, das um so mehr Bleioxyd enthält, als das pektinsaure Salz ammoniakalisch war. Durch Variiren des Verhältnisses an Ammoniak erhielt ich Salze, die bei der Analyse 34 bis 60 p. C. Bleioxyd gaben.

Die Pektinsäure liefert daher das in der Chemie gewiss seltene Beispiel einer in kaltem Wasser unlöslichen Säure, die sich durch siedendes Wasser verändert, durch Einwirkung von Basen zersetzt wird und basische oder saure Salze bildet, je nach dem Verhältniss der zur Auflösung angewendeten Base. Ich glaube nicht, dass es eine andere organische Säure giebt, bei deren Atomgewichtsbestimmung so viele Schwierigkeiten vorhanden sind, als bei der Pektinsäure.

Anfänglich glaubte ich, dass es möglich sein würde, ein neutrales pektinsaures Salz zu erhalten, durch Uebergiessen von Pektinsäure mit siedendem Wasser, das einen Theil davon auflöst, und nachheriges Filtriren der Flüssigkeit in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd; aber die Analysen der auf diesem Wege erhaltenen pektinsauren Bleisalze gaben mir sehr veränderliche Resultate, diese Salze enthielten stets überschüssige Säure.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, pektinsauren Baryt von constanter Zusammensetzung zu erhalten; dieses Salz diente zur Aequivalentbestimmung der Pektinsäure, es wurde nach folgender Methode dargestellt:

Ich behandelte bei abgeschlossener Luft in der Kälte eine Pektinlösung mit einem grossen Ueberschusse von Barytwasser; es bildete sich anfänglich ein Niederschlag von pektosinsaurem Baryt, der unter dem Einflusse der überschüssigen Base in pektinsauren Baryt überging. Der Niederschlag wurde schnell gewaschen und anfänglich im luftleeren Raume, dann im Luftbade bei 120° getrocknet. Ich muss übrigens erwähnen, dass das durch Fällen des neutralen essigsauren Bleioxydes mittelst neutralen pektinsauren Ammoniaks erhaltene pektinsaure Bleioxyd mir oft bei der Analyse Resultate gab, die sich sehr denen des pektinsauren Baryts näherten. Man muss sich mit Untersuchung organischer, nicht krystallinischer Körper beschäftigt haben, um alle Schwierigkeiten zu erwägen, auf die ich in diesem Theile meiner Untersuchungen stiess.

Analyse der Pektinsäure.

I.		II.		III.	
Säure	0,600	Säure	0,437	Säure	0,500
Wasser	0,247	Wasser	0,198	Wasser	0,214
Kohlensäure	0,910	Kohlensäure	0,662	Kohlensäure	0,762.

In 100 Theilen.

	I.	II.	III.	Aequivalente.		Theorie.
H	4,56	5,02	4,75	H	22	4,84
C	41,35	41,30	41,55	C	32	42,29
O	54,09	53,68	53,70	O	30	52,87
	100,00	100,00	100,00			100,00.

Analyse des pektinsauren Bleioxyds.

Salz	0,992
Säure	0,644
Wasser	0,283
Kohlensäure	1,037.

Procentische Zusammensetzung der wasserfreien Pektinsäure.

		Aequivalente.		Theorie.
H	4,87	H	20	4,58
C	43,91	C	32	44,03
O	51,22	O	28	51,39.

Sättigungscapacität der Pektinsäure.

Pektinsaures Bleioxyd.

I.		II.		III.	
Salz	0,477	Salz	0,211	Salz	0,485
Oxyd	0,167	Oxyd	0,070	Oxyd	0,159
Säure	0,310.	Säure	0,141.	Säure	0,326.
Daraus folgen 35 p. C. Oxyd.		Daraus folgen 33,1 p. C. Oxyd.		Daraus folgen 32,7 p. C. Oxyd.	

Drückt man die Formel des pektinsauren Bleioxyds durch

$$C_{32}H_{20}O_{28}, 2PbO$$

aus, so giebt die Berechnung 33,8 p. C. Bleioxyd.

Man sieht, dass die von mir erhaltenen Zahlen, ohne weit von den durch Berechnung gefundenen abzuweichen, nicht diese Uebereinstimmung darbieten, die man bei der Analyse krystallisirter Salze bemerkt.

Die Analysen des pektinsauren Baryts zeigten mehr Regelmässigkeit:

I.		II.		III.		IV.	
Salz	0,320	Salz	0,359	Salz	0,393	Salz	0,555
Baryt	0,086	Baryt	0,095	Baryt	0,101	Baryt	0,141
Säure	0,234	Säure	0,264	Säure	0,292	Säure	0,414
oder 26,8 p. C. Baryt.		oder 26,4 p. C. Baryt.		oder 25,7 p. C. Baryt.		oder 25,3 p. C. Baryt.	

Drückt man den pektinsauren Baryt durch die Formel

$$C_{22}H_{20}O_{28}, 2BaO$$

aus, so giebt die Theorie 26,0 p. C. Baryt.

Da die Pektinsäure unter so verschiedenen Umständen entsteht, wollte ich untersuchen, ob die nach verschiedenen Methoden erhaltene Säure immer dieselbe Zusammensetzung hat; zu diesem Zwecke analysirte ich die nach folgenden Methoden erhaltene Pektinsäure:

1. Durch Siedenlassen des Möhren- oder Rübenfleisches mit kohlensauren Alkalien.

2. Durch Behandeln des Wurzelfleisches mit einer schwachen Säure; das so erhaltene Pektin wurde unter dem Einflusse der Alkalien in Pektinsäure umgewandelt.

3. Durch Umwandlung des Pektins aus Aepfeln, Johannisbeeren und Birnen in pektinsaure Salze.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltene Pektinsäure stets dieselbe ist; sie hat dieselben allgemeinen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung. Wenn ich bei meinen Analysen variirende Resultate erhielt, so fand ich immer, dass die analysirte Pektinsäure nicht rein war, dass sie beim Verbrennen eine beträchtliche Menge Asche hinterliess, oder Pektosinsäure, oder am häufigsten Pflanzenalbumin enthielt.

Ich gab oben an, dass die Pektinsäure die merkwürdige Eigenschaft habe, sich in einer grossen Anzahl alkalischer Salze aufzulösen; diese Eigenschaft ist leicht nachzuweisen.

Bringt man in eine Flüssigkeit, welche Pektinsäure suspendirt enthält, eine sehr kleine Menge eines Alkalisalzes und hauptsächlich eines Ammoniaksalzes, das eine organische Säure, wie die Citronen-, Aepfel-, Oxalsäure u. s. w., enthält, so sieht man sogleich die Pektinsäure sich auflösen, vorzüglich wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt wird.

In diesem Falle bilden sich wirkliche Doppelsalze, die mit dem Pektin verwechselt werden könnten. Diese Verbindungen sind in der That wie das Pektin in Wasser löslich und nicht krystallisirbar, Alkohol fällt sie aus der Lösung in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte; sie sind aber in Wasser nur bei Gegenwart eines überschüssigen Alkali's, oder unter dem Einflusse *organischer* Säuren löslich; wenn sie durch wiederholte Fällungen

mittelst Alkohol gereinigt worden sind, so verlieren sie zum Theil ihre Löslichkeit in Wasser; sie zersetzen sich ebenfalls durch fortgesetztes Sieden. Ihre Reaction ist stets merklich sauer, sie haben die Eigenschaft, sich in siedendem Wasser zu lösen und beim Erkalten eine feste Gallerte zu bilden. Ich analysirte wiederholt die pektinsauren Doppelsalze und hauptsächlich die, welche man durch Auflösen der Pektinsäure in oxalsaurem Ammoniak erhält. Meine Resultate waren durchaus nicht übereinstimmend und es ist wahrscheinlich, dass während des Waschens mit Alkohol diese Verbindungen eine theilweise Zersetzung erlitten.

Die Erzeugung dieser Salze hat mich über mehrere Puncte aufgeklärt, deren Interpretation mir anfänglich ziemlich schwierig erschien.

So erkannte ich, dass beim Behandeln des Möhrenfleisches mit verschiedenen Säuren Pektin erzeugt werde, dessen Eigenschaften gewissermaassen mit jeder zur Darstellung angewendeten Säure variirten. Die organischen Säuren, und hauptsächlich die Oxalsäure, bildeten Pektin, das mit Wasser eine Gallerte gab und zum Theil seine Löslichkeit durch Waschen mit Alkohol verlor; die Lösung desselben bewirkte ferner während des Abdampfens gallertartige Absätze.

Ich überzeugte mich, dass der Körper, welcher das Pektin gallertartig macht, beim Erwärmen coagulirt und in neutralen Flüssigkeiten unlöslich wird, eine Verbindung von Pektinsäure mit einem organischen Salze des Kali's oder Ammoniaks sei.

Die Erzeugung dieser Doppelsalze während der Darstellung des Pektins ist leicht zu verstehen; das Fleisch gut ausgewaschener Möhren enthält Cellulose, Pektose, pektinsauren Kalk, Kalksalze und hauptsächlich phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Die zur Erzeugung des Pektins angewendete Säure zersetzt den pektinsauren Kalk, scheidet die Pektinsäure ab und reagirt zu gleicher Zeit auf die Kalk- und Talkerdesalze; dadurch bilden sich Ammoniaksalze, welche die Lösung der Pektinsäure bewirken; es entstehen alsdann gallertartige Niederschläge, die sich in Wasser mit dem Pektin auflösen.

Um diese Interpretation zu bestätigen, wies ich durch *genaue Versuche nach*, dass die durch Sieden des gut ausge-

waschenen Möhrenfleisches mit selbst sehr verdünnten Säuren erhaltenen sauren Flüssigkeiten beträchtliche Mengen von Ammoniaksalzen enthielten. Die Bildung dieser Doppelsalze, welche die Reinigung des Pektins verhindern, wird vermieden, wenn man die geriebenen Möhren vier und zwanzig Stunden lang mit kaltem Wasser digerirt, das durch Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert worden ist. Die Kalk- oder Talkerdesalze lösen sich in der Säure, während die Pektose keine merkliche Veränderung erleidet.

Das mit destillirtem Wasser gewaschene und mit siedendem Wasser sehr schwach angesäuerte Fleisch giebt dann reines Pektin.

Diess sind die Eigenschaften der gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Säuren, die von dem Pektin abgeleitet werden; es bleibt mir nur noch übrig, jetzt von zwei in Wasser löslichen Säuren zu sprechen, welche die letzten Modificationen bilden, welche die gallertartigen Substanzen durch die Einwirkung von Reagentien erleiden können.

Parapektinsäure.

Mit dem Namen der *Parapektinsäure* bezeichne ich die erste, in Wasser lösliche Säure, die durch die Einwirkung des siedenden Wassers auf Pektinsäure entsteht.

Man kann diese Säure in Verbindung mit Basen erhalten, wenn man pektinsaure Salze lange Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, oder besser diese Salze einige Stunden lang mit Wasser sieden lässt. Die unlöslichen pektinsauren Salze lassen sich durch Einwirkung der Wärme ebenfalls in parapektinsaure umwandeln. In der That, als ich Wasser, in welchem sich pektinsaures Bleioxyd suspendirt befand, mehrere Tage lang sieden liess, fand ich, dass nach dem Sieden der Niederschlag keine Spur von Pektinsäure mehr enthielt; als ich denselben mit einer schwachen Säure behandelte, löste er sich vollständig, ohne Rückstand zu hinterlassen; er hatte sich demnach in parapektinsaures Bleioxyd umgewandelt, dessen Säure in Wasser löslich ist.

Die Parapektinsäure ist nicht krystallisirbar, ihre Reaction ist deutlich sauer, mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche Salze; durch überschüssiges Barytwasser wird sie aus den Lösungen gefällt.

Zusammensetzung der Parapektinsäure.

Ich bestimmte die Zusammensetzung der Parapektinsäure durch die Analyse des parapektinsauren Bleioxydes, das ich durch Fällen der Parapektinsäure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten hatte.

Bei 100° getrocknetes parapektinsaures Bleioxyd.

I.		II.		III.	
Salz	0,756	Salz	0,790	Salz	0,846
Säure	0,443	Säure	0,478	Säure	0,482
Kohlensäure	0,679	Kohlensäure	0,727	Kohlensäure	0,738
Wasser	0,197	Wasser	0,231	Wasser	0,201.

In 100 Theilen.

	I.	II.	III.	Aequivalente.	Theorie.
H	4,93	5,36	4,62	H 17	4,93
C	41,79	41,47	41,75	C 24	41,76
O	53,28	53,17	53,63	O 23	53,31.
	100,00	100,00	100,00		

Bei 150° getrocknetes parapektinsaures Bleioxyd.

I.		II.		III.	
Salz	0,612	Salz	0,500	Salz	0,833
Säure	0,350	Säure	0,285	Säure	0,474
Kohlensäure	0,570	Kohlensäure	0,454	Kohlensäure	0,762
Wasser	0,154	Wasser	0,123	Wasser	0,192.

In 100 Theilen.

	I.	II.	III.	Aequivalente.	Theorie.
H	4,88	4,78	4,49	H 15	4,58
C	44,40	43,43	43,83	C 24	44,04
O	50,72	51,79	51,68	O 21	51,38
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Sättigungscapacität der Parapektinsäure.

Parapektinsaures Bleioxyd.

I.		II.		III.	
Salz	0,272	Salz	0,216	Salz	0,244
Oxyd	0,109	Oxyd	0,088	Oxyd	0,101
Säure	0,163	Säure	0,128	Säure	0,143

oder 40 p. C. Oxyd. oder 40,78 p. C. Oxyd. oder 41,3 p. C. Oxyd.

Drückt man die Formel des parapektinsauren Bleioxyds durch die Formel

$$C_{24}H_{15}O_{21}, 2PbO$$

aus, so giebt die Berechnung 40,5 p. C. Bleioxyd. Das bei 110° getrocknete parapektinsaure Bleioxyd hat die Formel:

$$C_{24}H_{15}O_{21}, 2PbO, HO$$

und geht, nachdem es bei 150° getrocknet worden ist, über in

$$C_{24}H_{15}O_{21}, 2PbO.$$

Analyse des parapektinsauren Kali's.

Dieses Salz wurde durch genaue Neutralisation einer Auflösung von Parapektinsäure mittelst Kali und Fällen der Flüssigkeit mit Alkohol dargestellt; es wurde bei 150° getrocknet.

Salz 0,2560
Kali 0,0589
Säure 0,1971.
Daraus folgen 23 p. C. Kali.

Drückt man dieses Salz durch die Formel

$$C_{24}H_{15}O_{21}, 2KO$$

aus, so giebt die Berechnung 22,3 p. C. Kali.

Metapektinsäure.

Die Metapektinsäure bildet sich unter folgenden Umständen.

1. Wenn man eine Pektinlösung mehrere Tage lang sich selbst überlässt, so wird dieselbe stark sauer und verliert dadurch die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden; die Lösung enthält dann Metapektinsäure; die Umwandlung geht schneller vor sich, wenn man Pektin mit Pektose zusammenbringt.

2. Wenn man Pektin der Einwirkung starker Säuren aussetzt, so geht dasselbe in Metapektinsäure über; so wandelt verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Pektin unter Mithülfe der Siedehitze in wenigen Minuten in Metapektinsäure um.

3. Behandelt man Pektin mit überschüssigem Kali oder Natron, so bildet sich metapektinsaures Alkali. Pektosin- und Pektinsäure können sich ebenfalls, in Berührung mit Basen, in metapektinsaure Salze umwandeln, die Umwandlung geht aber weit langsamer vor sich als die des Pektins.

4. Pektinsäure, mit Wasser während zwei bis drei Monaten sich selbst überlassen, löst sich vollständig auf oder lässt wenigstens nur eiweissartige Substanz, die das Pektin stets begleitet, ungelöst zurück; die Pektinsäure verwandelt sich in diesem Falle in Metapektinsäure. Diese Modification kann binnen sechs und dreissig Stunden vor sich gehen, wenn man Wärme oder verdünnte Säuren mitwirken lässt.

5. In Wasser gelöste Parapektinsäure geht schnell in Metapektinsäure über.

Die Metapektinsäure ist in Wasser löslich, nicht krystallisirbar und bildet mit allen Basen lösliche Salze; sie fällt weder neutrales essigsaures Bleioxyd, noch Baryt- oder Kalkwasser; die Salze dieser Säure färben sich mit überschüssiger Base gelb; sie schlägt basisch-essigsaures Bleioxyd nieder.

Die Parapektinsäure und die Metapektinsäure haben beide die Eigenschaft, in der Siedehitze das weinsaure Kupferoxyd-Kali zu zersetzen. Um mich zu überzeugen, dass diese Reaction nicht von der Gegenwart von Krümelzucker herrührte, prüfte ich die Lösung der Parapektin- und Metapektinsäure sorgfältig auf Zucker.

Zu diesem Zwecke verband ich zuerst diese Säuren mit Bleioxyd oder mit Kalk und schied sie aus diesen Verbindungen ab, ich fand aber, dass sie selbst dann noch das weinsaure Kupferoxyd-Kali zersetzten.

Unter der Mitwirkung des Herrn Biot überzeugte ich mich, dass die Lösung der vorstehenden Säuren auf den polarisirten Lichtstrahl ohne rotatorische Einwirkung sei; da jedoch diese anscheinende Neutralität von zwei gemengten Zuckerarten herrühren konnte, die auf das polarisirte Licht in entgegengesetzter Richtung wirken, so unterwarf ich die Lösungen der Metapektin- und Parapektinsäure der Einwirkung von Fermenten; ich fand, dass letztere keine Spur von Gährung erzeugten. Ich glaube demnach mit aller Gewissheit sagen zu können, dass Pektin und Pektinsäure bei ihrer Umwandlung in Metapektinsäure keine Spur von Zucker bilden.

Vorstehender Versuch beweist übrigens, dass das weinsaure Kupferoxyd-Kali nicht angewendet werden kann, um auf positive Weise die Gegenwart des Zuckers bei Untersuchungen der organischen Chemie nachzuweisen, da es gewisse Körper giebt, die sich gegen dieses Salz wie Zucker verhalten.

Eine Auflösung von Metapektinsäure bedeckt sich bald mit Schimmel; lässt man die Lösung längere Zeit sieden, so zersetzt sie sich, entwickelt Essigsäure und bildet einen schwarzen Absatz von Ulminsäure.

Zusammensetzung der Metapektinsäure.

Bei 160° getrocknetes metapektinsaures Bleioxyd.

	I.		II.		III.
Salz	1,000	Salz	1,387	Salz	1,000
Säure	0,266	Säure	0,490	Säure	0,266
Kohlensäure	0,427	Kohlensäure	0,773	Kohlensäure	0,428
Wasser	0,105	Wasser	0,220	Wasser	0,106.

In 100 Theilen.

	I.	II.	III.	Aequivalente.	Theorie.
H	4,38	4,98	4,38	H 5	4,58
C	43,77	43,00	43,77	C 8	44,04
O	51,85	52,02	51,85	O 7	51,38
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Metapektinsäure dieselbe Zusammensetzung wie die Parapektinsäure hat.

Wenn man Metapektinsäure mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, so erhält man Salze mit 2—3 Aequivalenten Base, die durch die Formeln

$$C_8H_5O_7, 2PbO; C_8H_5O_7, 3PbO$$

ausgedrückt werden.

Zweibasisches metapektinsaures Bleioxyd.

	I.		II.		III.		IV.
Salz	1,000	Salz	0,535	Salz	0,469	Salz	0,529
Säure	0,325	Säure	0,172	Säure	0,152	Säure	0,165
Oxyd	0,675	Oxyd	0,363	Oxyd	0,317	Oxyd	0,364
oder 67,5 p. C. Oxyd.		oder 67,8 p. C. Oxyd.		oder 67,5 p. C. Oxyd.		oder 68,8 p. C. Oxyd.	

Wenn man dieses Salz durch

$$C_8H_5O_7, 2PbO$$

ausdrückt, so giebt die Theorie 67,2 p. C. Bleioxyd.

Dreibasisches metapektinsaures Bleioxyd.

	I.		II.		III.		IV.
Salz	0,553	Salz	0,448	Salz	0,287	Salz	0,317
Oxyd	0,406	Oxyd	0,331	Oxyd	0,214	Oxyd	0,234
Säure	0,147	Säure	0,117	Säure	0,073	Säure	0,083
oder 73,4 p. C. Oxyd.		oder 73,8 p. C. Oxyd.		oder 74,2 p. C. Oxyd.		oder 73,8 p. C. Oxyd.	

Drückt man die Formel durch

$$C_8H_5O_7, 3PbO$$

aus, so giebt die Berechnung 75,4 p. C. Bleioxyd.

Daraus folgt, dass die Formel der Metapektinsäure ziemlich *einfach ist und* sich der der Aepfelsäure merkwürdig nähert. In der

That hat die wasserfreie Aepfelsäure die Zusammensetzung $C_8H_4O_8$, während die der Metapektinsäure durch $C_8H_5O_7$ ausgedrückt wird; die Metapektinsäure könnte demnach dadurch in Aepfelsäure umgewandelt werden, dass man in ersterer ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt; bis jetzt war es mir nicht möglich, diese Umwandlung hervorzubringen.

Pyropektinsäure.

Wenn man Pektin und seine Derivate, wie Pektinsäure, Parapektin- oder Metapektinsäure, einer Temperatur von 200° aussetzt, so entwickelt sich Wasser und Kohlensäure und es erzeugt sich eine schwarze Brenzsäure, die ich *Pyropektinsäure* genannt habe. Diese Säure ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in alkalischen Flüssigkeiten und bildet braungefärbte, nicht krystallisirbare Salze.

Analyse der Pyropektinsäure.

Substanz	0,314
Wasser	0,151
Kohlensäure	0,591.

In 100 Theilen.		Aequivalente.		Theorie.
H	5,33	H	9	5,46
C	51,32	C	14	50,96
O	43,35	O	9	43,58
	100,00			100,00.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Pyropektinsäure mit der der wasserfreien Metapektinsäure, so sieht man, dass beide Körper sich von einander durch Wasser und Kohlensäure unterscheiden:

$$2(C_8H_5O_7) = C_{14}H_9O_9 + HO + 2CO_2.$$

Nachdem ich die hauptsächlichsten Eigenschaften der gallertartigen Substanzen der Vegetabilien angeführt habe, bleibt mir nur noch übrig, einiges Allgemeine über die Zusammensetzung derselben zu sagen und die künstlichen, von mir beschriebenen Modificationen mit denen, welche die gallertartigen Stoffe während des Reifens der Früchte erleiden, zu vergleichen.

Allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der gallertartigen Substanzen.

Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der in dieser Abhandlung untersuchten Körper:

Name der Substanz.	Zusammensetzung derselben.	Zusammensetzung des Bleisalzes.	In 100 Theilen enthaltenes Bleioxyd.
Pektose	—	—	—
Pektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	—	—
Parapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 7HO, PbO	10,6
Metapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 6HO, 2PbO	19,4
Pektosinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 3HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$, HO, 2PbO	33,4
Pektinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2PbO	33,8 *)
Parapektinsäure	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2HO	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2PbO	40,5
Metapektinsäure	$C_8H_5O_7$, 2HO	$C_8H_5O_7$, 2PbO	67,2.

Aus den in dieser Tabelle verzeichneten Resultaten lassen sich mehrere Schlüsse ziehen, die mir der Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu sein scheinen.

Zuerst sieht man, dass alle von dem Pektin abstammenden gallertartigen Körper die charakteristischen Eigenschaften einer Säure haben und dass ihre saure Eigenschaft in dem Maasse zunimmt, als sie sich von der Pektose entfernen; der Körper demnach, der sich der Pektose am meisten nähert, verhält sich gegen Pigmente indifferent und fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht.

Der zweite Körper ist ebenfalls neutral, fällt aber neutrales essigsaures Bleioxyd; sein Bleioxyd enthält nur 10,6 p. C. Oxyd.

Die dritte Verbindung beginnt auf Lakmustinctur zu reagiren; ihr Bleisalz enthält 19,4 p. C. Oxyd.

Die vierte und fünfte Verbindung verhalten sich gegen Pigmente sauer und sind gallertartig; ihre Bleisalze enthalten 33,4 bis 33,8 p. C. Oxyd.

Das sechste Glied der Reihe ist löslich, sehr sauer und bildet ein Bleisalz, das 40,5 p. C. Oxyd enthält.

Die letzte Verbindung endlich, die Metapektinsäure, zeigt dieselbe Stärke wie die in dem Obste vorkommenden Säuren,

---

*) Ich muss bemerken, dass die hier angenommene Formel der Pektinsäure eine procentische Zusammensetzung zeigt, welche mit Regnault's und Mulder's Analysen der Pektinsäure und den von mir vor einigen Jahren schon veröffentlichten Analysen derselben vollkommen *übereinstimmt*.

wie die Aepfel-, Citronen-, Weinsäure u. s. w. Ihr Bleisalz enthält 67,2 p. C. Bleioxyd.

Die Reihe der gallertartigen vegetabilischen Substanzen fängt also mit einem neutralen Körper an und endigt mit einer starken Säure, die Glieder derselben sind isomer oder unterscheiden sich von einander nur durch die Elemente des Wassers. In dieser doppelten Beziehung lassen sich die gallertartigen Körper den stärkemehlartigen und Holzsubstanzen vergleichen, welche bei ihrer Gewinnung aus dem vegetabilischen Organismus neutral sind, unter der Mitwirkung einiger Reagentien und vorzüglich durch einige Fermente eine Reihe isomerer Zustände durchlaufen und endlich in eine starke Säure, die Milchsäure, übergehen, die ihrerseits mit dem Stärkemehl ebenfalls isomer ist.

Interessant ist die Analogie der Eigenschaften der drei Körper, die am häufigsten in dem vegetabilischen Organismus angetroffen werden, des Stärkemehls, der Cellulose und der Pektose.

Alle drei Körper werden durch Einwirkung der Fermente verändert und bilden, indem sie sich umwandeln, eine Reihe isomerer Körper, als deren letztes Glied starke Säuren, die Milchsäure und die Metapektinsäure, auftreten.

Die Analysen, deren Resultate ich oben angeführt habe, beweisen, dass die gallertartigen Substanzen von einem organischen Molecül

$$C_8H_5O_7$$

herstammen, das durch Verdoppelung oder durch Aufnahme von Wasseräquivalenten die Zusammensetzung aller gallertartigen Substanzen ausdrückt. Wenn bei vorstehenden Formeln eine gewisse Anzahl der Wasseräquivalente ausserhalb des Molecüls $C_8H_5O_7$ gesetzt und diese Wasseräquivalente durch ein Komma getrennt wurden, so habe ich damit keineswegs ausdrücken wollen, dass das Wasser in diesem Falle die Stelle der Base vertrete; mein Zweck war nur, die Verhältnisse der Zusammensetzung, welche unter den vegetabilischen gallertartigen Substanzen stattfinden, deutlich zu machen und zu zeigen, dass diese Körper unter sich nur durch das Wasser verschieden sind. Ich glaube nun den Einwürfen begegnen zu müssen, die man den angeführten analytischen Resultaten machen könnte.

1. Bei Betrachtung der gemeinsamen Eigenschaften, welche

meinen Untersuchungen zufolge die Reihe der gallertartigen Körper bilden, und der Schwierigkeiten, die sich bei der Trennung derselben von einander darbieten, könnte man an der Existenz der in dieser Abhandlung niedergelegten unmittelbaren Bestandtheile zweifeln und dieselben wenigstens als Gemenge und nicht als bestimmte Körper betrachten.

Auf diesen Einwurf möchte ich antworten, dass ich die Schwierigkeiten, welche sich der Reinigung nicht krystallisirbarer organischer Körper entgegenstellen, vollkommen anerkenne, dass ich mich aber stets bemühte, die unmittelbaren Bestandtheile, deren Existenz ich anzunehmen habe, auf vollkommen charakteristische Eigenschaften zu gründen, welche dazu dienen konnten, sie von den vorhergehenden, so wie von den darauf folgenden Gliedern dieser Reihe zu unterscheiden. So lassen sich Pektin und Parapektin von einander mittelst des neutralen essigsauren Bleioxyds unterscheiden, welches Parapektin fällt, während Pektin nicht niedergeschlagen wird. Metapektin kann mit den genannten Körpern nicht verwechselt werden, da dasselbe sauer reagirt und durch Chlorbaryum gefällt wird.

Die beiden gallertartigen Säuren, die Pektosinsäure und die Pektinsäure, unterscheiden sich von einander durch die Löslichkeit der Pektosinsäure in siedendem Wasser und die fast vollständige Unlöslichkeit der Pektinsäure in demselben. Die beiden Säuren endlich, die Parapektin- und Metapektinsäure, sind beide in Wasser löslich, verhalten sich aber verschieden gegen Reagentien, erstere wird durch Barytwasser gefällt, letztere nicht.

Ich glaube demnach mit Gewissheit behaupten zu können, dass jeder Chemiker, der meine Untersuchungen zu wiederholen geneigt sein sollte, die Anzahl der vom Pektin abgeleiteten Körper nicht übertrieben finden wird; die Reihe wird vielleicht weit zahlreicher werden, als sie in dieser Abhandlung angegeben worden ist.

2. Es könnte ferner die Genauigkeit meiner analytischen Resultate, wegen der Schwierigkeit der Analyse nicht krystallisirbarer Körper und der Bestimmung der Sättigungscapacität von Säuren, die sich bei Gegenwart von Wasser und Base verändern und keine krystallisirbaren Salze bilden, in Zweifel gezogen werden.

Ich begreife vollkommen die Wichtigkeit eines solchen Ein-

wurfs und läugne dieselbe keineswegs in Betracht der Schwierigkeit, auf die ich in dem analytischen Theile dieser Arbeit stiess. Ich muss aber auch erklären, dass ich Alles aufbot, um so viel als möglich die Fehlerquellen zu vermeiden, welche die Analyse nicht krystallinischer Körper stets begleiten.

Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome vorgenommen. Die Analysen wurden viele Male mit Körpern wiederholt, die unter verschiedenen Bedingungen dargestellt worden waren u. s. w. Ich bemühte mich ferner, die analytischen Resultate, welche zweifelhaft erscheinen konnten, durch positive Versuche zu bestätigen. So sehen wir, dass die Analyse der gallertartigen Körper mir beständig eine Menge Wasserstoff gab, die kleiner als die in der Cellulose vorhandene ist. Da ich an diesem Resultate zweifelte und die Meinung der Chemiker theilte, welche das Pektin als mit der Holzfaser isomer betrachten, versuchte ich alle nur möglichen Mittel, das Pektin in Zucker zn verwandeln; erst, nachdem ich gefunden hatte, dass eine solche Umwandlung nicht möglich ist und dass ferner die gallertartigen Substanzen sich von der Cellulose durch alle ihre Eigenschaften unterscheiden, entschloss ich mich, das Pektin und die von demselben abgeleiteten Körper als durch ihre Zusammensetzung von der Holzfaser verschieden zu betrachten und anzunehmen, dass diese Körper in ihrer Zusammensetzung nicht durch Kohlenstoff und Wasser ausgedrückt werden können.

Ueberzeugende Versuche haben ebenfalls meine Analysen unterstützt; aus denselben geht hervor, dass die gallertartigen Körper sich von einander durch Wasser und nicht durch Sauerstoff unterscheiden, wie ein nicht französischer Chemiker angegeben hat.

Ich nahm Pektin, brachte dasselbe mit Pektose in ein hermetisch verschlossenes Gefäss und sah dasselbe in alle Körper, welche die Reihe der gallertartigen Substanzen bilden, übergehen und sich zuletzt, ohne Erzeugung anderer Producte, in Metapektinsäure umwandeln. Dieser Versuch beweist auf bestimmte Weise, dass nur das Wasser die Modificationen der gallertartigen Körper bedingt.

In Bezug auf die Zahlen, welche die Sättigungscapacität der gallertartigen Körper ausdrücken, muss ich bemerken, dass durch die in dieser Abhandlung verzeichneten Resultate das Mittel er-

ner grossen Anzahl von Versuchen ausgedrückt wird. Ich habe deshalb Ursache, sie für genau zu halten, doch stehe ich für ihre Genauigkeit, wegen der leichten Veränderlichkeit der gallertartigen Körper bei Gegenwart von Wasser und Basen, nur bis zu einem Procente.

Ein Punct aber, der nicht in Zweifel gezogen werden kann und welcher mir der hauptsächlichste zu sein scheint, liegt darin, dass die Sättigungscapacität der gallertartigen Körper in dem Maasse zunimmt, als sich die Körper von dem Pektin, d. h. von der Substanz, die sich am meisten den organisirten Körpern nähert, entfernt.

Antwort auf einige in der neuesten Zeit gemachte Bemerkungen in Bezug auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der gallertartigen vegetabilischen Körper.

Ich habe mich in dieser Abhandlung bemüht, alle persönliche Discussion zu vermeiden. Indem ich von allen Namen absah, war es nur meine Absicht, den Chemikern, die meine Versuche der Kritik unterworfen haben, ehe sie die Einzelheiten derselben kannten, durch Thatsachen zu antworten. Ich glaube hier mit wenigen Worten die Facta zusammenstellen zu müssen, welche, wie ich glaube, alle mir gemachten Einwürfe zu nichte machen werden.

Ein auswärtiger Chemiker hat zu beweisen gesucht, dass das Pektin und die Pektinsäure ein gemeinsames, nur verschieden oxydirtes Radical haben. Diesem Chemiker zufolge würde das Pektin die Formel

$$C_{28}H_{21}O_{24}$$

und die Pektinsäure die Formel

$$C_{28}H_{21}O_{26}$$

haben.

Dieses Verhältniss der Zusammensetzung scheint mir nicht annehmbar, da aus meinen Versuchen folgt, dass das Pektin selbst bei abgeschlossenem Sauerstoff, ohne Wasserstoffentwickelung und ohne dass sich ein anderer secundärer Körper bildete, in Pektinsäure übergeht.

Derselbe Chemiker sagte ferner, dass die Umwandlung der

Pektinsäure in eine in Wasser lösliche Säure nicht so rein sei, wie ich in meinen früheren Untersuchungen über die Pektinsäure nachgewiesen habe, und dass sich bei dieser Reaction noch Zucker bilde. Um auf diesen Einwurf zu antworten, habe ich Pektinsäure durch den Einfluss des Wassers allein zu verändern gesucht; als ich Pektinsäure sieben bis acht Tage lang mit Wasser sieden liess, sah ich, dass diese Säure nach und nach verschwand und sich in eine sehr lösliche Säure umwandelte, deren Lösung farblos war. Selbst mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien konnte ich in der Flüssigkeit keine Spur von Zucker nachweisen, die isomere Umwandlung der Pektinsäure in eine in Wasser lösliche Säure scheint mir deshalb unbestreitbar.

Mehrere Chemiker scheinen in der letzten Zeit angenommen zu haben, dass Pektin und Pektinsäure identisch seien und dass diese Substanzen den neutralen Körpern, wie dem Gummi, der Cellulose, dem Dextrin, angereiht werden müssten; zeigte die Pektinsäure einige saure Eigenschaften, so rühre es daher, dass dieselbe hartnäckig die zu ihrer Darstellung angewendeten Säuren zurückhielte; sie geben ferner an, dass das Pektin mit der Holzfaser isomer sei.

Ich muss hierüber bemerken, dass alle Untersuchungen, die ich in dieser Abhandlung angeführt habe, sich in directem Widerspruche mit den eben erwähnten Angaben befinden. Die von mir beobachteten Thatsachen sind so deutlich, dass ich überzeugt bin, die Chemiker, denen ich so eben geantwortet habe, werden bei Wiederholung meiner Versuche ihren Irrthum einsehen.

Ich lenke die Aufmerksamkeit derselben hauptsächlich auf folgende Puncte:

1. Sie nehmen an, Pektin sei mit der Cellulose isomer, aber alle meine Analysen, so wie auch die, welche diese Chemiker in ihren Abhandlungen anführen, beweisen, dass das Pektin weniger Wasserstoff als die Cellulose enthält; nimmt man auch einen Fehler bei der Analyse oder eine unvollständige Verbrennung an, so findet man nie weniger Wasserstoff, als man der Theorie nach gefunden haben sollte. Würde die Zusammensetzung des Pektins durch Kohlenstoff und Wasser ausgedrückt, so würde es wahrscheinlich unter Einwirkung von Schwe-

felsäure in Zucker übergehen. Behandelt man aber *reines* Pektin mit Schwefelsäure, so verändert man dasselbe wohl, erzeugt aber *nie* Zucker; ich habe diesen Versuch viele Male wiederholt und stets gefunden, dass die bei dieser Reaction erwähnte Zuckerbildung von der Gegenwart des Stärkemehls herrührt, das sich oft im unreinen Pektin findet.

Unterschiede sich das Pektin von der Cellulose, wie angegeben worden ist, nur durch seine Organisation, so würden beide Substanzen gemeinsame Eigenschaften haben; ich habe aber nachgewiesen, dass beide Körper sich von einander durch alle ihre Eigenschaften unterscheiden. Die Cellulose zeichnet sich durch ihre Beständigkeit aus, während das Pektin sich durch die schwächsten Agentien, durch die Einwirkung verdünnter Säuren und selbst des siedenden Wassers verändert.

Pektin und Cellulose sind demnach nicht identisch.

2. Was den in Zweifel gezogenen Säurecharakter der Pektinsäure anbelangt, so scheint mir derselbe nicht zweifelhafter als der einer jeden andern organischen Säure. Um nachzuweisen, dass die saure Eigenschaft der Pektinsäure nicht von einer fremden Säure herrühre, braucht man nur Pektinsäure sorgfältig darzustellen, dieselbe dann an eine Base zu binden, das so entstandene pektinsaure Salz zu reinigen und es darauf, wie ich es mehrmals wiederholt habe, mittelst Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen; die Pektinsäure wird darauf mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser salpetersaures Silberoxyd nicht mehr fällt; die Pektinsäure wird dann in einer Röhre, welche reinen Aetzkalk enthält, verbrannt und der Kalk darauf in Salpetersäure gelöst. In dieser Lösung findet man keine Spur Chlorwasserstoffsäure. Es scheint mir daher nicht möglich, dass von irgend einem Chemiker der Säurecharakter der Pektinsäure geläugnet werden könne. Die Pektinsäure enthält nur dann die zur Fällung angewendete Säure, wenn sie nicht sorgfältig ausgewaschen wurde.

3. Man hat in dem Pflanzengewebe die Existenz eines unlöslichen unmittelbaren Princips angenommen, welches durch die Einwirkung der Säuren kein Pektin erzeugt, sich aber durch Alkalien in Pektinsäure umwandelt. Ich weiss, dass das Fleisch der Früchte und Wurzeln durch wiederholtes Behandeln mit Säuren anfänglich Pektin und endlich pektinsaure Salze bildet,

wenn man das Fleisch mit Alkalien behandelt; ich selbst habe diese Beobachtung schon vor langer Zeit gemacht, dieser Versuch beweist aber keineswegs die Existenz eines neuen Stoffes in dem Pflanzengewebe.

Beim Behandeln des Möhrenfleisches mit einer Säure zersetzt man einfach die kleine Menge des darin befindlichen unlöslichen pektinsauren Kalkes und scheidet die Pektinsäure, die sich in den alkalischen Flüssigkeiten auflöst. Der vorgebliche neue Körper scheint mir deshalb nur pektinsaurer Kalk zu sein.

4. Dadurch, dass die Reinigung des Pektins viele Schwierigkeiten darbietet und diese Substanz oft mehrere Procente unorganischer Körper enthält, ist man veranlasst worden, letztgenannte Substanzen als Bestandtheile des Pektins zu betrachten; auf diese Weise ist also ein Gemenge mehrerer organischer und unorganischer Körper mit einem unmittelbaren Stoffe verwechselt worden. Man ist sogar so weit gegangen, dem Eisen, das sich in kleiner Menge in der Asche des Pektins findet, eine geheimnissvolle Rolle zu ertheilen, dieses Metall sollte durch wechselseitiges Uebergehen in Oxyd und Oxydul die Zusammensetzung des Pektins verändern. Um hierauf zu antworten, brauche ich wohl nur auf den Theil dieser Abhandlung zu verweisen, welcher die Reinigung des Pektins betrifft.

Ich glaube nun mit Beantwortung der mir gemachten Einwürfe fertig zu sein und bemerke nur noch, dass ich die mir gut scheinenden Beobachtungen benutzt und diejenigen, die auf Irrthümern zu beruhen schienen, durch directe Versuche zu entkräften gesucht habe. Es fällt mir indess durchaus nicht auf, dass über die Eigenschaften der gallertartigen vegetabilischen Substanzen so verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind. Ich gestehe, dass ihr Studium Schwierigkeiten darbietet, wie ich sie bei den verschiedenen Gegenständen der organischen Chemie, die ich bis jetzt behandelte, noch niemals getroffen habe. Ich glaube durch diese Arbeit die Frage zum Theil beantwortet zu haben, obgleich ich mir nicht anmaasse, sie für erschöpft zu halten.

Einwirkung der Wärme auf die Früchte. Erzeugung vegetabilischer Gallerten.

Durch vorstehende Thatsachen ist man in den Stand gesetzt, die Veränderungen der Früchte durch die Einwirkung der Wärme zu erklären.

Das Pektin, das sich in reichlicher Menge in dem Saft einer gekochten Frucht befindet, entsteht, nach meinen Beobachtungen, durch die Einwirkung der Säuren der Frucht auf die in den Zellen enthaltene Pektose. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur den sauren Saft einer noch unreifen Frucht durch Waschen zu entfernen und durch destillirtes Wasser zu ersetzen; man kann dann das Wasser, welches das Fleisch suspendirt enthält, mehrere Stunden lang kochen, ohne dass sich eine Spur von Pektin erzeugt; das Pektin bildet sich hingegen sogleich, wenn man zu der Flüssigkeit eine kleine Menge einer löslichen Säure bringt.

Es ist eine bekannte Sache, dass der Saft gewisser gekochter Früchte nach einiger Zeit von selbst zu einer farblosen Gallerte erstarrt.

Schon in meiner früheren Abhandlung über die Pektinsäure versuchte ich die Erzeugung der Pflanzengallerten zu erklären. Zu jener Zeit nahm ich an, dass die Pektose der Früchte, durch ihre Einwirkung auf das Pektin, letzteres in Pektinsäure, woraus sich die vegetabilische Gallerte erzeugt, umwandele. Diese Erklärung war gut, passte aber nicht für alle Fälle. Es ist bekannt, dass, wenn eine Gallerte nicht die gehörige Consistenz besitzt, dieselbe aufgelöst und von Neuem concentrirt werden kann. Da nun die Pektinsäure in Wasser nicht löslich ist, so lässt sich nicht gut annehmen, dass sich diese Säure in Wasser, unter Mitwirkung der Wärme, wieder lösen und beim Erkalten der Flüssigkeit abermals eine Gallerte bilden könne.

Die Resultate gegenwärtiger Untersuchung erlauben mir, die Bildung aller Pflanzengallerten zu erklären.

Zuerst kann es sein, dass die sich auflösende Pektase der Früchte auf das Pektin, das sich durch Einwirkung der Säuren auf die Pektose erzeugt hat, reagirt und dasselbe in gallertartige Pektinsäure umwandelt; ich habe mich in der That überzeugt, dass man durch Hinzufügen von Pektase zu Pektinlösungen sehr schöne Gallerten erhält.

Am häufigsten aber entstehen die Pflanzengallerten durch Bildung von Pektosinsäure, da sich diese Säure in siedendem Wasser löst und die Lösung nach dem Erkalten zu einer Gallerte wird. Die Pektosinsäure erzeugt sich übrigens bekanntlich durch Reaction der Pektase auf das Pektin.

Lässt man also Früchte, wie z. B. Aepfel, in Wasser kochen, so wandelt zuerst die Aepfelsäure die Pektose in Pektin um, das Pektin seinerseits erzeugt durch die Gegenwart der Pektase Pektosinsäure, die sich in dem siedenden Safte löst und ihn nach dem Erkalten gallertartig macht.

Diese Reaction ist aber nicht die einzige, durch welche Pflanzengallerten entstehen können, letztere können auch von der Verbindung der Pektinsäure mit den in den Früchten enthaltenen Neutralsalzen herrühren. Ich stellte oft sehr consistente Pflanzengallerten durch Auflösen von Pektinsäure in löslichen organischen Salzen dar.

Ich schreibe mithin die Bildung vegetabilischer Gallerten zu

1) der Umwandlung des Pektins durch Wirkung der Pektase in Pektinsäure,

2) der Bildung der Pektosinsäure durch nicht lange fortgesetzte Wirkung der Pektase auf das Pektin,

3) der Auflösung der Pektinsäure in organischen, in den Früchten enthaltenen Salzen.

Es kommt zuweilen vor, dass Johannisbeerensaft sehr schnell zu einer Gallerte gesteht, wenn zu demselben Himbeerensaft gesetzt wird; diese schnelle Gallertebildung lässt sich leicht erklären, da aus meinen Beobachtungen hervorgeht, dass der Himbeerensaft eine beträchtliche Menge Pektase enthält; dieses Ferment wirkt auf das in den Johannisbeeren enthaltene Pektin und wandelt es in gallertartige Pektosinsäure um.

Früher glaubte ich, dass die Pflanzengallerte durch unvollständige Desaggregation der Pektose entstehe, welche, ähnlich der Stärke, in siedendem Wasser anschwellen und dadurch das Wasser beim Erkalten gallertartig machen und dabei eine Art Kleister bilden könnte. Eine sorgfältige Prüfung der verschiedenen Gallerten zeigte mir aber, dass dieselben nicht als unvollständig aufgelockerte Pektose angesehen werden können und stets den Charakter der Pektin- oder der Pektosinsäure oder den einer Verbindung von Pektinsäure mit einem Neutralsalze zeigen.

Wird also eine Frucht, wie eine Birne, ein Apfel, eine Pflaume, bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Wärme ausgesetzt, so gehen in derselben folgende Veränderungen vor: die darin enthaltene Säure, gewöhnlich ein Gemisch von Aepfel- und Citronensäure, reagirt zuerst auf die Pektose und verwan-

delt dieselbe in Pektin, ein Theil dieses Pektins bleibt in dem Safte, macht ihn klebrig und verdeckt durch seine Gegenwart die Säure der Frucht. Ferner durch Einwirkung der Pektase auf das Pektin erzeugt sich eine gewisse Menge Pektosinsäure, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Wird die Einwirkung der Pektase längere Zeit fortgesetzt, so kann sich die Pektosinsäure in Pektinsäure umwandeln.

Wird die Frucht schnell erhitzt, so wird die Pektase coagulirt, verliert ihre Wirksamkeit und kann nicht mehr auf das Pektin einwirken.

Durch Kochen einer Frucht wird nur die Pektose verändert, während die Cellulose gänzlich unverändert bleibt.

Veränderungen der gallertartigen Substanzen während des Reifens der Früchte.

Prüft man den Saft unreifer Früchte, wie der Aepfel, Birnen, Pflaumen, Johannisbeeren u. s. w., so findet man darin keine Spur Pektin, der geringe Niederschlag, der in diesen Säften beim Behandeln mit Alkohol erzeugt wird, rührt nur von der Fällung einer eiweissartigen Substanz her. Das Fleisch dieser unreifen Früchte enthält Pektose; lässt man dieselbe in einer sauren Flüssigkeit sieden, so erhält man daraus beträchtliche Mengen von Pektin. Eine unreife Frucht enthält demnach nur Pektose.

In dem Maasse, als das Reifen fortschreitet, verliert die Frucht allmählig ihre Härte, die Zellen dehnen sich aus und werden halbdurchsichtig, in dem Safte der Frucht findet sich alsdann Pektin, welches neutrales essigsaures Bleioxyd nicht fällt. Ist die Frucht reif, so ist der Saft derselben gummiartig geworden, es findet sich dann in reichlicher Menge Pektin und hauptsächlich Parapektin, das neutrales essigsaures Bleioxyd fällt. Zu diesem Zeitpuncte enthält das sorgfältig gewaschene Fleisch keine bedeutende Menge von Pektose, diese Substanz ist während des Reifens der Früchte in Pektin und in Parapektin übergegangen. Untersucht man endlich den Saft einer zur Zersetzung reifen Frucht, wie z. B. einer teigigen Birne, so findet man häufig keine Spur von Pektin, letzteres hat sich in Metapektinsäure umgewandelt, die mit Kali oder Kalk gesättigt ist. Es gelang mir, aus dem Saft teigiger Birnen Metapektinsäure darzustellen.

welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der oben angeführten Säure hatte. Ich fand auch Metapektinsäure in der Runkelrüben- und Rohrzuckermelasse. Diese Säure lässt sich demnach als häufig in den Pflanzen verbreitet betrachten, sie findet sich stets in dem Saft der Früchte, die in unreifem Zustande Pektose und Pektin enthielten.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass während des Vegetationsprocesses die gallertartigen Substanzen eine Reihe von Veränderungen erleiden, die genau dieselben sind, welche ich künstlich durch Behandeln dieser verschiedenen Körper mit Säuren, Wasser, Alkalien oder mit Pektase erhalten habe.

Vorsichtig angewendete chemische Reactionen können demnach einige von den Veränderungen hervorbringen, die in den Vegetabilien vor sich gehen.

Es scheint mir erwiesen zu sein, dass die Veränderungen der gallertartigen Substanzen in den Früchten unter gleichzeitigem Einflusse der Säuren und der Pektase vor sich gehen. Die Säuren wandeln die Pektose in Pektin und die Pektase das Pektin in Metapektinsäure um. Dieser Schluss ist auf folgende Thatsachen begründet:

1. Die unreifen Früchte enthalten Pektose.
2. Die Säuren der Früchte können die Pektose in Pektin umwandeln.
3. Das Pektin geht, während des Reifens, in Metapektinsäure über.
4. Die Pektase, welche sich in den Früchten findet, kann mit der Zeit das Pektin in Metapektinsäure umwandeln.

Nachdem ich die chemischen Eigenschaften der gallertartigen Körper untersucht und die Umwandlungen, die sie unter dem Einflusse chemischer Reagentien oder natürlicher Agentien erleiden, verglichen habe, werde ich zum Schlusse einige Betrachtungen über die Rolle anstellen, welche diese Körper in dem pflanzlichen Organismus spielen.

Es ist bekannt, dass die Zellen unreifer Früchte im Allgemeinen hart, undurchsichtig und consistent sind, während die Zelle einer reifen Frucht weich und durchsichtig ist. Diese Veränderung des Zustandes der Zelle ist beständig zur Zeit des Reifwerdens der Frucht zu beobachten.

Die wohlbekannten Eigenschaften der Cellulose gestatten

nicht anzunehmen, dass sie es sei, welche bei ihrer Auflösung durch organische Säuren die Consistenz der Zelle verändert. Ich fand, dass die stärksten organischen Säuren ohne merklichen Einfluss auf die Cellulose sind.

Die feste Substanz, welche sich in reichlicher Menge in der Zelle einer unreifen Frucht findet und während des Reifens verschwindet, ist Pektose. Da die Umwandlung der Pektose nur durch gleichzeitigen Einfluss von Säuren und Wärme erzeugt werden kann, so können auch nur zur Zeit der Sommerwärme die Früchte mürbe werden; zu dieser Zeit werden die Zellen durchsichtig und die Pektose wandelt sich in Pektin um.

Dieses Pektin, das sich zur Zeit der Reife entwickelt, verdeckt durch seine Schleimigkeit die Säure, welche in den Früchten in freiem Zustande ist.

Die Rolle der gallertartigen Substanzen ist hiermit nicht beendet, ich wies nach, dass Pektin sich leicht in eine sehr energische Säure, die Metapektinsäure, umwandelt, ich fand ferner, dass unreife Früchte, wie z. B. Aepfel, Stärkemehl in reichlicher Menge enthalten, das aber zur Zeit der Reife verschwindet und unter dem Einflusse der Säuren der Frucht in Krümelzucker übergeht. Sollte in einer Frucht die Säure fehlen, so könnte alsdann das Pektin sich als Ersatzmittel für die Säure verhalten und sich in Metapektinsäure verwandeln, welche dann die Eigenschaft hat, Stärkemehl in Zucker überzuführen.

Die gallertartigen Körper lassen sich also als ausserordentlich veränderliche Körper betrachten, die sich während der Vegetation verändern. Sie sind anfänglich fest und geben den Zellen Härte; später werden sie gummiartig und maskiren durch ihre Gegenwart die sauren Eigenschaften der Früchte; sie können sich endlich in starke Säuren umwandeln, welche die Eigenschaft haben, Stärkemehl leicht in Zucker überzuführen.

Vorstehende Betrachtungen scheinen mir geeignet, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf organische Körper zu lenken, deren Reactionen allerdings nicht immer die Deutlichkeit der krystallisirten Substanzen zeigen, deren Studium aber immer einiges Licht auf die noch so dunkeln chemischen Erscheinungen verbreiten kann, die in den Früchten während des Reifens vor *sich gehen.*

Schlüsse.

Die in der vorstehenden Abhandlung aufgeführten Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen.

1. Es giebt in dem Pflanzengewebe und hauptsächlich in dem Fleische der Früchte und Wurzeln eine in Wasser unlösliche Substanz, die ich ***Pektose*** genannt habe; ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, unter dem Einfluss der schwächsten Säuren in Pektin überzugehen.

2. Das Pektin kommt in dem Safte reifer Früchte vor; künstlich kann man es erhalten, wenn man schwach saure und siedende Flüssigkeiten auf Pektose einwirken lässt. Das Pektin lässt sich als eine schwache Säure betrachten, es fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht, geht aber unter dem Einflusse löslicher Basen in Pektinsäure über.

3. Wird Pektin eine gewisse Zeit lang der Einwirkung siedenden Wassers unterworfen, so erhält es die Eigenschaft, neutrales essigsaures Bleioxyd zu fällen, und verwandelt sich in einen neuen Körper, den ich ***Parapektin*** genannt habe. Das Parapektin verhält sich gegen Pflanzenfarben indifferent; es findet sich in den Säften vollkommen reifer Früchte.

4. Das Parapektin wandelt sich unter dem Einflusse der Säuren in eine Substanz um, welche ich ***Metapektin*** genannt habe. Das Metapektin zeigt die Eigenschaften einer schwachen Säure, es röthet Lakmustinctur und fällt Chlorbaryum. Man könnte das Metapektin auch Metapektinsäure nennen.

5. Die vorstehenden Körper bilden mit einer gewissen Anzahl Säuren und hauptsächlich mit der Schwefel- und Oxalsäure lösliche Verbindungen. Diese Verbindungen sind nicht krystallisirbar und lassen sich durch Alkohol als Gallerte fällen.

6. Neben der Pektose findet sich in dem Pflanzengewebe ein eigenthümliches Ferment, das ich mit dem Namen ***Pektase*** bezeichne; es hat die Eigenschaft, nach und nach das Pektin in zwei gallertartige Säuren, die Pektosin- und Pektinsäure, umzuwandeln; diese Umwandlung geht bei Luftabschluss ohne Gasentwickelung vor sich und bildet die ***Pektinsäuregährung,*** welche mit der ***Milchsäuregährung*** verglichen werden kann. Die Pektase existirt in den Pflanzen in zwei Zuständen, in einem löslichen und in einem unlöslichen Zustande.

7. Wenn man Pektin der Einwirkung der Pektase aus-

setzt, so ist die zuerst sich bildende Säure eine neue Säure; ich habe sie Pektosinsäure genannt, sie unterscheidet sich von der Pektinsäure durch ihre vollständige Löslichkeit in siedendem Wasser.

8. Die Pektosinsäure wandelt sich durch fortgesetzte Einwirkung der Pektase in Pektinsäure um; beide Säuren, die Pektosin- und Pektinsäure, entstehen ferner, wenn man Pektin mit freiem oder kohlensaurem Alkali oder mit Kalk, Baryt und Strontian zusammenbringt.

9. Die Pektinsäure löst sich in den Neutralsalzen der Alkalien und besonders in den Ammoniaksalzen, welche eine organische Säure enthalten, in grosser Menge auf; sie bildet alsdann gallertartige, sauer reagirende Doppelsalze, die durch Alkohol als Gallerte gefällt werden.

10. Pektinsäure löst sich durch mehrere Stunden lang fort gesetztes Sieden in Wasser vollständig auf und bildet eine neue Säure, die *Parapektinsäure*.

11. Die Parapektinsäure geht unter dem fortgesetzten Einflusse des Wassers in eine starke Säure, die *Metapektinsäure*, über. Beide letztere Säuren entstehen unter verschiedenen Umständen und hauptsächlich durch Einwirkung der Säuren, der Alkalien oder der Pektase auf das Pektin und die Pektinsäure; sie haben die Eigenschaft, durch Sieden das weinsaure Kupferoxyd-Kali, eben so wie es der Krümelzucker bewirkt, zu zersetzen.

12. Die gallertartigen Substanzen entwickeln bei einer Temperatur von 200° Wasser und Kohlensäure und gehen in eine schwarze, brenzliche Säure über, die ich *Pyropektinsäure* genannt habe.

13. Die gallertartigen Substanzen zeigen alle die Charaktere der Säuren; ihre Sättigungscapacität und ihre Stärke nehmen in dem Maasse zu, als sie sich von der Pektose entfernen; sie scheinen alle Derivate des ternären Molecüls

$$C_8H_5O_7$$

zu sein und unterscheiden sich von einander nur durch Wasser.

14. Die Eigenschaften der gallertartigen Substanzen erklären die Veränderungen, welche eine Frucht durch die Einwirkung der Wärme erleidet, so wie die Bildung der *Pflanzengallerten*. Die Pflanzengallerten lassen sich erzeugen 1) durch

Umwandlung des Pektins in Pektosinsäure unter dem Einflusse der Pektase, 2) durch die Verbindung der Pektinsäure mit den in den Früchten enthaltenen organischen Salzen.

15. Die in den unreifen Früchten enthaltene Pektose geht während des Reifens nach und nach in Pektin, Metapektin und Metapektinsäure über; diese Umwandlungen gehen unter dem Einfluss der Säuren und der Pektase vor sich.

Nach Festhaltung der Natur und der hauptsächlichsten Eigenschaften der Substanzen, welche das Fleisch einer gewissen Anzahl von Früchten bilden, habe ich gefunden, dass die gallertartigen vegetabilischen Substanzen, unter dem Einfluss der Reagentien, Veränderungen erleiden, die den während der Vegetation stattfindenden vergleichbar sind. In einer zweiten Abhandlung über das Reifen der Früchte werde ich, mit Hülfe der Analyse, die verschiedenen Veränderungen festzustellen suchen, welche in dem Safte einer Frucht während des Reifens vor sich gehen.

LXII.

Ueber die Ricinolsäure.

Von

L. Svanberg und *G. Kolmodin.*

(Oefversigt af Kongl. Vetensk. Förhandl. Årg. 1847, S. 124—128.)

Das Ricinusöl wurde mit kaustischem Kali verseift und die gebildete Seife mit Salzsäure zersetzt. Die so gebildeten Fettsäuren wurden durch Wasser von dem Chlorkalium und dem aufgelösten Oelzucker völlig befreit und darauf einer niedrigen Temperatur von c. + 3—5° C. ausgesetzt, wodurch die Ricintalgsäure und die Ricinussäuren sich ausschieden, welche nun bei diesem niedrigen Wärmegrade abfiltrirt wurden. Das, welches durch das Filter ging, wurde mit kaustischem Ammoniak versetzt, aber nicht in hinreichender Menge, um die ganze Quantität der Fettsäure aufzulösen. Die Ammoniakseife wurde nun mit Chlorbaryum gefällt und das ausgeschiedene Barytsalz so

lange durch Umkrystallisirung aus dessen Auflösung in Alkohol gereinigt, bis die auf's Neue gebildeten Krystalle keinen abweichenden Gehalt an Baryterde mehr zeigten.

Bei der Analyse von 1,0325 Grm. Barytsalz, welche vorher über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet und 5 Mal aus der alkoholischen Lösung umkrystallisirt worden waren, erhielten wir 0,3272 Grm. $\ddot{S}\,\dot{B}a$, welche einem Atomgewicht ($\dot{B}a$ = 955,29) der Säure = 3639,34 entsprechen und zeigen, dass dieses Salz 79,20 p. C. Ricinolsäure und 20,80 p. C. Baryterde enthalte. Da dieses nach der angeführten Methode bereitete Salz möglicherweise sauer sein konnte, so wurde es mehrere Stunden lang mit Barythydrat im Ueberschusse digerirt, worauf es wiederum mehrmals aus seiner Auflösung in Alkohol umkrystallisirt wurde. 1,0271 Grm. eines auf diese Art 9 Mal umkrystallisirten Barytsalzes lieferten 0,3255 Grm. $\ddot{S}\,\dot{B}a$, welche ein Atomgewicht der Säure = 3639,18 angeben und einen procentischen Gehalt an Fettsäure = 79,22 und Baryterde = 20,78. Hieraus wird bewiesen, dass das Barytsalz von beiden Bereitungsarten dieselbe Menge an Fettsäure enthält.

Von dem zuletzt analysirten Salze, welches 20,78 p. C. Baryterde enthielt, wurden 1,009 Grm. zur Verbrennung mit Kupferoxyd genommen, wobei wir 0,8152 Grm. Wasser, welche ($\ddot{H}$ = 12,48) 0,09045 Wasserstoff entsprechen, und 2,1116 direct gewogene Kohlensäure erhielten, und wenn hierzu die 0,0604 Grm. Kohlensäure, welche von den 0,2097 Grm. in dem Salze enthaltener Baryterde zurückgehalten wurden, hinzugelegt werden, so wird die Kohlensäuremenge = 2,1720 Grm., welche = 0,59305 Kohlenstoff (C = 75,12) entsprechen.

Die Analyse hat also die folgende procentische Zusammensetzung der ricinolsauren Baryterde ergeben:

Kohlenstoff	58,776
Wasserstoff	8,964
Sauerstoff	11,480
Baryterde	20,780
	100,000,

welche mit der Formel $\dot{B}a + C_{36}H_{33}O_5$ übereinstimmt, die nach der Berechnung folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes liefert:

Kohlenstoff	59,157
Wasserstoff	9,009
Sauerstoff	10,937
Baryterde	20,897
	100,000.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist also zufolge der Analyse und Berechnung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,193	74,784
Wasserstoff	11,418	11,389
Sauerstoff	14,389	13,827
	100,000	100,000.

Das durch Rechnung gefundene Atomgewicht der wasserfreien Ricinolsäure wird hiernach = 3616,2, welches freilich etwas von der direct bestimmten Zahl abweicht, aber doch nicht mehr, als man es oft bei Verbindungen, welche ein höheres Atomgewicht haben, findet, indem die Abweichung nicht mehr als 0,36 p. C. beträgt.

Die Leichtlöslichkeit der ricinolsauren Baryterde in warmem und die Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol begünstigt besonders die Abscheidung dieser Säure von den andern Säuren, welche man gleichzeitig bei der Verseifung des Ricinusöls erhält, indem von diesem Salze in kaltem Alkohol von 95 p. C. Gehalt nur $\frac{1}{3}$ p. C. sich auflöst und aus der Auflösung in heissem Alkohol beim Erkalten in blättrigen Krystallen herauskrystallisirt. Behandelt man das Barytsalz einer unreinen (oder von Luft metamorphosirten) Säure mit Alkohol, so bleibt eine Menge aufgelöst in dem kalten Alkohol zurück. Uebrigens scheint sowohl diese Säure im freien Zustande, als auch deren in Alkohol gelöste Salze, bei Zutritt der Luft Umwandelungen zu erleiden, wodurch andere Säuren gebildet werden — ein Verhalten, welches den meisten fetten Säuren eigenthümlich ist, wenn sie längere Zeit, besonders im flüssigen Zustande, dem Einfluss des Sauerstoffgases ausgesetzt sind, welches aber vor Allem bei der Oelsäure bemerkt wird, deren Zusammensetzung zuerst von Gottlieb auf eine so vortreffliche Weise erforscht wurde.

Die Kalk- und Bleisalze sind ebenfalls in heissem Alkohol ganz leicht löslich, aber ihre Löslichkeit in der Kälte ist nur wenig verschieden von ihrer Löslichkeit in der Wärme, welches hinsichtlich des Kalksalzes freilich nicht ganz der Fall ist; dem-

nach ist auch dieses zur Untersuchung der Säure weit weniger anwendbar als das Barytsalz.

Uebrigens dürfte hier aufmerksam gemacht werden auf die nahe Verwandtschaft dieser Säure mit der Gottlieb'schen reinen Oelsäure, so dass diese Säuren sich einzig und allein durch eine ungleiche Anzahl von Sauerstoffatomen bei gleichem Kohlenwasserstoff-Radical von einander unterscheiden und also zu einander hinsichtlich der sie zusammensetzenden Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in demselben empirischen Verhalten stehen wie die Bernsteinsäure zur Weinsteinsäure und wie mehrere andere aus der organischen Chemie bekannte Verbindungen, ohne dass man jedoch bis jetzt mit nur einiger Wahrscheinlichkeit angeben könnte, auf welche Art in diesen Säuren die zwischen den Atomen bestehenden rationellen Verbindungen zugegen seien.

Die reine Ricinolsäure, die aus ihrem Barytsalze mittelst Salzsäure abgeschieden wird, ist eine ganz schwache Säure, deren Lösung in Alkohol das Lakmuspapier schwach röthet. Sie erstarrt bei ungefähr 0° C. Sie ist noch nicht im freien Zustande analysirt worden, indessen hoffen wir sowohl diese Untersuchung noch ausführen, als auch mehrere andere auf diese Säure sich beziehende Aufklärungen künftig geben zu können.

LXIII.

Ueber die festen Bestandtheile des Ricinusöles.

Von

Scharling.

(Oversigt over det Kongl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger i Aaret 1847.)

Obgleich wir schon mehrere Untersuchungen über die Bestandtheile des *Ol. ricini* besitzen, so sind unsere Kenntnisse von *diesem* Oel noch sehr mangelhaft. Auch die folgenden Bemer-

kungen können nur dazu dienen, neue Verhältnisse anzudeuten bei einzelnen von den Sorten Ricinusöl, die im Handel vorkommen. Bei einem Besuch in einem hiesigen Waarenlager wurde Prof. S. aufmerksam auf einige, wie es ihm schien, ganz cubische Krystalle in einigen Flaschen, worin man den Rest einer grossen Menge *Ol. ricini* gesammelt hatte, um das über den Krystallen stehende Oel zu gewinnen. Nach seinem Wunsch wurden diese Reste von Oel dem Prof. S. überlassen. Durch Filtriren wurden die Krystalle gesammelt und von dem anklebenden Oel durch wiederholte Auflösungen in kochendem Weingeist zu 92° Tralles und darauf folgende Abkühlung bis 12° C. gereinigt. Hierdurch erhielt man indessen kein einziges Mal solche cubische Krystalle wie diejenigen, welche diese Untersuchung veranlassten. Wurde eine grosse Menge Weingeist angewandt zur Auflösung der Substanz, dann erhielt man beim Abkühlen der Auflösung nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine poröse, undeutlich krystallisirte Masse. Geschmolzen und durch ruhiges Hinstehen abgekühlt, erhielt man eine gleichförmige Masse, die ein fast wachsähnliches Ansehen hatte. Nach längerer Zeit spaltete sich diese Masse in gleichförmige Stücke, ohne dass diese indessen eine bestimmte regelmässige Form gehabt hätten. Auffallend war es, dass man rings an den Seiten des Glases, worin das Fett geschmolzen war, eine grosse Anzahl kleiner concentrischer Ringe sah, welche hübsch in allen Farben des Regenbogens spielten sowohl bei Sonnen- als bei Lampenlichte. Bei 44° C. schmolz dieses Fett; wenn man die Auflösungen von Weingeist, woraus das obengenannte Fett auskrystallisirt war, etwas abdampfen und sich darauf abkühlen liess, dann erhielt man eine andere Fettmasse, die leichter schmolz, sich aber im Ganzen wie eine Mischung von zwei oder noch mehreren Stoffen verhielt. Die Quantität war zu klein, um darüber eine nähere Untersuchung anzustellen. Von frühern Angaben über feste Bestandtheile im Ricinusöl führte S. an, dass Kohl (Archiv der Pharm. Bd. VI, S. 58) einer festen feinkörnigen Masse erwähnt, welche unter der Loupe als weisse rundliche, halbdurchsichtige Körner von verschiedener Grösse erschienen. Diese schmolzen schon durch die Wärme der Hand, und wenn die Masse längere Zeit in einer Temperatur von 19° C. verweilte, blieb nur ein kleiner Rest von den grössten Körnern un-

geschmolzen übrig. Boutron-Charlard erwähnt früher bereits (*Journ. de Pharm. VIII, 392. 1822*) einer festen Masse des Ricinusöles, die leicht schmelzbar ist; diese Angabe kennt S. nur aus einigen Schriften, worin der Schmelzpunct des Fettes nicht näher angegeben wird. Die Abhandlung selbst hatte S. in den hiesigen Bibliotheken nicht erhalten können. Darnach kann man keinen bestimmten Vergleich machen zwischen diesen Stoffen. Eben so wenig ist diess der Fall mit den von Soubeiran in seinem Handbuch der pharm. Praxis S. 239 genannten festen Stoffen des Ricinusöles. Das Oel, welches von den obengenannten cubischen Krystallen abfiltrirt war, hatte ein specifisches Gewicht von 0,9369 bei 21° C. Saussure fand zu seiner Zeit, dass das specifische Gewicht des Ricinusöles bei 12° C. 0,9699 war und bei 25° 0,9575. Eine viel grössere Verschiedenheit zeigte sich zwischen der bei der Saponificirung des obengenannten Stearins erhaltenen Stearinsäure und der Säure, welche Bussy und Lecanu unter dem Namen *Acide stearo-ricinique* erwähnen, oder, wie sie sie auch nannten, *Acide margaritique*. Denn während beide Säuren sich dem Aeussern nach ähnlich sind, da sie beide wie Margarinsäure aussehen, ohne Geruch und ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Weingeist und flüchtig sind, so schmolz die von S. dargestellte Säure schon bei 72° C., wo hingegen Bussy und Lecanu angeben, dass die von ihnen dargestellte *Acide margaritique* erst bei 130° C. schmolz. Ferner geben sie an, dass die Säure in 3 Theilen kochendem Alkohol löslich sei, sich aber doch grösstentheils ausscheidet, wenn die Auflösung bis 50° C. abgekühlt wird, und zu einer festen Masse wird bei weiterer Abkühlung. Die von S. dargestellte Säure liess sich ebenfalls in 3 Theilen kochenden Alkohols auflösen, aber eine besondere Ausscheidung bei 50° wurde nicht bemerkt; aber sogar mit 20 Theilen Alkohol gewann die ganze Masse bei einer Abkühlung bis 12° C. eine solche Consistenz, dass man die Masse nicht aus dem Glas schütteln konnte. Erst nachdem die Säure in 50 Theilen kochendem Alkohol aufgelöst und zu 12° C. abgekühlt war, erhielt man eine Masse, die, auf ein Filter gebracht, etwas Alkohol durchliess.

Man musste zunächst hier auf das Vorhandensein von einer *Mischung* von Ricinstearinsäure und Ricinsäure schliessen. Da-

gegen muss man indessen bemerken, dass man doch nicht füglich den Grund der geringern Schmelzbarkeit in einem solchen Mischungsverhältniss suchen kann, da die Ricinstearinsäure in Alkohol weit weniger löslich ist als die Ricinsäure und man, weil diese Säure die Eigenschaft hat, eine grosse Menge Alkohol zwischen ihren Krystallen aufzunehmen, nie weniger als 50 bis 100 Theile kochenden Alkohols bei jeder Krystallisation gebrauchte; die Krystallisation wurde wenigstens 3—4 Mal wiederholt.

Hierzu kommt noch ferner, dass, da man bei jeder Saponificirung der übrig gebliebenen Flüssigkeit, die von den cubischen Krystallen abfiltrirt war, erst Kali und Ausscheidung durch Kochsalz anwandte, darauf die Natronseifen mit Bleizucker fällte und später durch Aether einen Theil der Bleisalze auflöste, ein Rest zurückblieb, der, durch Salzsäure zersetzt, eine Säuremischung gab, woraus man durch wiederholte Auflösungen in kochendem Alkohol und Krystallisiren wieder eine Säure erhielt, die bei 72° C. schmolz. Wären es nur Mischungen verschiedener Säuren gewesen, so ist es nicht annehmbar, dass man auf zwei von einander so verschiedene Weisen dieselbe Mischung erhalten hätte. Endlich wurde die Säure nochmals aufgelöst in 50 Theilen kochenden Alkohols; die beim Stehen in einer warmen Stube ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt. Diese Krystalle wurden zwischen Papier gepresst und längere Zeit geschmolzen gehalten bei 100° C., um allen Alkohol zu entfernen. Eben so wurde die filtrirte alkoholische Lösung, aus der die Säure auskrystallisirt war, zur Trockenheit im Wasserbade abgedampft. Sowohl die hierbei erhaltene Masse als die geschmolzenen Krystalle wurden jedes für sich in dünne Glasröhren gebracht, welche neben einem Thermometer im Wasserbade aufgehängt wurden. Bei 72° C. schmolzen beide Massen, woraus hervorging, dass ihre Schmelzbarkeit nicht verschieden sei. Der Verdacht auf das Vorhandensein eines *gemischten* Fettes scheint darnach wegfallen zu müssen.

Das geringe Quantum Säure, welches man zur Disposition hatte, verhinderte die Anwendung von andern Reinigungsmethoden, die denn zunächst auf eine Trennung einer möglichen chemischen Vereinigung zweier Fettarten ausgehen müssten. Bei

der elementaren Analyse von 0,2245 Grm. Säure erhielt man 0,6105 Grm. Kohlensäure und 0,2665 Grm. Wasser.

Darnach bestand die Säure aus 74,05% C, 13,18% H und 12,77% O. Bei der Sättigung der Säure mit kohlensaurem Natron wurde ein Natronsalz ausgeschieden, welches getrocknet in kochendem Weingeist zu 98° C. aufgelöst wurde. Die filtrirte Auflösung wurde gefällt durch salpetersaures Silberoxyd. Nach der Abwaschung und dem Trocknen im Wasserbade bei 100° wurden 0,1165 Grm. von diesem Salz geglüht. Dabei blieben 0,03425 Grm. metallisches Silber oder 31,58% Silberoxyd. Bei der elementaren Analyse von 0,2055 Grm. Silbersalz wurden erhalten 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser. Danach enthielt das Silbersalz also 52,39% C, 9,35% H, 31,58% AgO und 6,68% O.

Damit stimmt ungefähr überein die Formel $C_{32}H_{64}O_3 + AgO$.

32	×	75	=	2400	=	52,76 C
64	×	6,24	=	399,3	=	8,77 H
3	×	100	=	300	=	6,60 O
1	×	1449,6	=	1449,6	=	31,87 AgO
				4548,9.		

Hieraus folgt für die wasserfreie Säure:

Gefunden.	Atome.	Berechnet.
76,57% C	32	77,44% C
13,66% H	64	12,87% H
9,77% O	3	9,68% O.

Die wasserhaltige Säure stimmt demnach zur Formel $C_{32}H_{66}O_4$ oder $C_{32}H_{64}O_3 + H_2O$.

							Gefunden.
32	×	75	=	2400	=	74,72 C	74,05
66	×	6,24	=	411,8	=	12,82 H	13,18
4	×	100	=	400	=	12,46 O	12,77
				3211,8.			

So mangelhaft diese Analysen auch sind, hat Prof. S. doch angenommen, dass sie nicht ohne Interesse sein würden und namentlich dass sie dazu beitragen würden, die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu leiten, wobei möglicherweise ein grösseres Material erhalten werden könnte, ohne welches es nicht zu einem entscheidenden Resultat kommen wird.

Einige Tage, nachdem Prof. S. der Gesellschaft das Resultat seiner Untersuchungen mitgetheilt hatte, erhielt er das *October-Heft* von den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 164,

worin Saalmüller eine Untersuchung mitgetheilt hat: „Ueber die fetten Säuren des Ricinusöles.“ Obgleich Saalmüller sich am wenigsten mit der Ricinstearinsäure beschäftigt hat in Folge der geringen Quantität, die er erhielt bei der Saponificirung der verschiedenen Arten des Ricinusöles, so enthielt seine Abhandlung doch 4 Analysen davon, nämlich eine von einer Säure, die von einer besondern Probe von Ricinusöl ausgeschieden war, und 3 andere von einer Säure aus einer andern Art von Oel. In der ersten Analyse wurden gefunden 76,85% C, 12,74% H und 10,41% O. Diese Zahlen stimmen unläugbar sehr nahe überein mit den Analysen von gewöhnlicher Stearinsäure, wie Saalmüller anführt; aber in den drei andern Analysen erhielt man:

	I.	II.	III.	Palmitinsäure. $C_{32}H_{64}O_4$.
C	74,74	74,64	74,61	75,00
H	12,88	12,62	12,46	12,50
O	12,38	12,74	12,93	12,50.

Saalmüller vergleicht diese Zahlen mit den Analysen von Palmitinsäure, indem er hinzufügt, dass der Schmelzpunct der Palmitinsäure, wie bekannt, 60° C. ist. Da ferner sowohl er als S. den Schmelzpunct der Ricinstearinsäure über 70° C. fanden und palmitinsaures Silberoxyd 33,25% Silberoxyd enthält, während S., indem er das Silbersalz der Ricinstearinsäure glühte, nur so viel Silber erhielt, als zu 31,58% Silberoxyd stimmt, so scheint es, dass man bis auf weiteres berechtigt ist, die Ricinstearinsäure für eine eigene Säure zu halten von einer Zusammensetzung, die mit der von S. angegebenen Formel $C_{32}H_{64}O_3 + H_2O$ übereinstimmt. Von der gewöhnlichen Stearinsäure zeigt sie die Verschiedenheit, dass sie flüchtiger ist. Zum Vergleich erwärmte S. in zwei sehr dünnen gleichartigen Gläsern kleine Portionen Stearinsäure und Ricinstearinsäure zugleich. Bei der Hitze, die die Ricinstearinsäure zum Verdampfen brachte, nahm die Stearinsäure nur eine dunklere Farbe an, und in dem obern Theil des Glasrohrs bemerkte man kein Sublimat bei der Abkühlung, so wie in der Röhre, welche die Ricinstearinsäure enthielt.

LXIV.

Ueber die Abwesenheit des Kupfers und des Bleies im Blute.

Von

Melsens.

(Annales de chimie et de phys. XXIII, p. 358.)

Im Jahre 1843 schlugen Dr. Guillot und ich das Jodkalium vor, um chronische Leiden nach Vergiftung mit gewissen schädlichen Metallcompositionen zu heilen. Unsere Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die durch Quecksilber und Blei verursachten Krankheiten.

Ich stiess auf grosse Schwierigkeiten, als ich untersuchen wollte, ob unter dem Einflusse des Jodkaliums das Blei durch den Harn und die Faeces aus dem Organismus ausgeschieden würde, ob das Blut der vergifteten Personen Blei enthalte; ich fand mich veranlasst, die Untersuchung aufzugeben, nachdem alle möglichen Zweifel in Bezug auf meine Reagentien, Gefässe, Filter, die Kranken selbst u. s. f. in mir aufgestiegen waren.

Als die Umstände einigermaassen günstiger waren, fing ich meine Arbeit von Neuem an.

Ich will nur kurz andeuten, auf welche Thatsachen und Hypothesen wir die Anwendung des Jodkaliums zur Heilung chronischer, durch Metallgifte verursachter Krankheiten gründeten.

Die Jodalkalien, so wie andere Haloïdsalze, die Cyanverbindungen nicht ausgenommen, haben die Eigenschaft, sich leicht mit den Jodüren und den Metallsalzen der letzten Abtheilungen zu verbinden. Die stickstoffhaltigen organischen Substanzen verhindern diese Verbindungen nicht, was dadurch einfach für das Quecksilber bewiesen werden kann, dass Jodkalium augenblicklich den durch Albumin mit Quecksilberchlorid bewirkten Niederschlag auflöst. Jodkalium geht mit der grössten Schnelligkeit in den Urin über. Unser Heilverfahren ging demnach darauf hinaus, *Metallverbindungen, die in dem Körper bleiben könnten, dadurch in einen löslichen Zustand zu versetzen, dass wir dieselben mit einer Substanz verbanden, die der Organismus mit der grössten Leichtigkeit ausscheidet.*

Wenn die durch Jodkalium in löslichen Zustand versetzten Bleiverbindungen durch die Ausscheidungsorgane des Körpers als lösliche Doppel- oder dreifache Salze abgeschieden werden, so ist es hauptsächlich der Harn, dessen Untersuchung Aufschluss über diese Frage zu geben im Stande ist. Zu einer solchen Untersuchung ist es unumgänglich nothwendig, dass das Blei nicht als wesentlicher Bestandtheil des Blutes vorhanden sei und dass vorher genau bestimmt werde, auf welche Weise und in welcher Menge das Blei sich abscheidet. Diese Frage musste vor Allem entschieden und dahin beantwortet werden, dass die metallischen Gifte auch nicht in unwägbarer Menge bei den normalen Erscheinungen des Lebens mitwirken.

Die Gegenwart oder die Abwesenheit kleiner Mengen von Kupfer und Blei in den Organen, dem Blut, sind abwechselnd von den Experimentatoren angenommen und verworfen worden; dieser Gegenstand ist zu bekannt, als dass ich denselben weiter zu behandeln brauchte.

Neuerdings hat Millon die Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Gegenstand gelenkt, indem er im Allgemeinen die Resultate der Analyse der mineralischen Bestandtheile des Blutes veröffentlichte. Er glaubt die Gegenwart der Kieselerde, des Mangans, Kupfers und Bleies in dem normalen Blute nachgewiesen zu haben.

Ich gebe sehr gern die Gegenwart von Kieselerde und Mangan zu, frage jedoch, durch welches Verfahren es diesem Chemiker gelang, nachzuweisen, dass seine Gläser durch feuchtes Chlorgas, Chlorwasserstoffsäure, die sich bei der Reaction des Chlors auf das Blut bildet, Salmiak, saure phosphorsaure Salze u. s. w. absolut unangreifbar waren.

Bevor man die Gegenwart, oder besser die von Millon angegebenen Mengen Mangan annimmt, war es nöthig nachzuweisen, dass die Gläser nichts an das Chlor, das neutrale Chlorwasser und das durch die Einwirkung des Chlorgases auf das Blut entstehende saure Chlorwasser abgaben; man thut wohl nicht Unrecht, Herrn Millon zu fragen, auf welche Weise er das Chlorgas wusch, da Manganchlorür oft ziemlich weit mit fortgerissen wird.

Gewöhnlich enthält das Chlorwasser Spuren von Mangan, vorzüglich wenn es nicht ganz frisch ist; das Wasser der Wasch-

flasche enthält auch öfters Mangan, selbst wenn jedes Uebereissen unmöglich erschien.

So äusserst gering, wie auch diese Spuren sein mögen, so vermehren sie doch jedenfalls das Endresultat.

Die Gegenwart der Kieselerde und des Mangans ist für die Untersuchungen, die ich anfangs andeutete, ohne alle Wichtigkeit; ehe man aber Millon's Resultate annimmt, müssen noch Untersuchungen in dieser Beziehung angestellt und dabei vollständig die Methoden beschrieben werden, die zur Bestimmung der Substanzen in dem Blute angewendet wurden.

In Bezug auf die Gegenwart des Kupfers und des Bleies in dem normalen Blute erlaube ich mir gleich im voraus das Resultat meiner Untersuchungen hinzustellen, *dass es mir nicht gelang, in dem Blute weder Blei, noch Kupfer nachzuweisen.*

Die Versuche wurden angestellt mit Blute:

von neun Frauen, vier Männern, einem Hunde und sieben Pferden.

Ob der Zufall vielleicht bei diesem negativen Resultate mit in's Spiel kam, weiss ich nicht, es scheint diess aber nicht wahrscheinlich.

Im Laufe der Abhandlung wird man sehen, dass ich versichern zu können glaube, dass, wenn Spuren jener Metalle in dem Blute enthalten waren, ich sie sehr wahrscheinlich entdeckt hätte.

Für Untersuchungen so delicater Art, wie die vorliegenden, wobei ein Kilogramm Serum mit drei Kilogrammen Wasser gemengt wird, ohne das Wasser zu berücksichtigen, das zum Waschen des durch die Einwirkung des Chlors erhaltenen Productes dient, wobei ferner mit diesen fünf bis sechs Kilogrammen Substanz eine Versuchsreihe angestellt wird, wie sie Millon beschreibt und als bestimmtes Resultat aller dieser Operationen drei Milligramme Kupfer und Blei gefunden zu haben glaubt, muss man die grössten Vorsichtsmaassregeln anwenden. In der Abhandlung Millon's ist keine derselben erwähnt.

Ehe ich in die Einzelheiten meiner Untersuchungen eingehe, glaube ich die Vorkehrungen erwähnen zu müssen, die ich anwendete, um nicht etwa die Substanzen zu bestimmen, welche durch die Reagentien u. s. w. zufällig in das Blut gekommen *sein konnten.*

1. Ich fing stets selbst das Blut in Porcellanschalen aus Sèvres auf, die vorher mit Königswasser und mit destillirtem Wasser gewaschen worden waren.

2. Zur Befreiung des Faserstoffs wurde das Blut mit einem aus Glasstäben, die vorher mit Königswasser gewaschen worden waren, bestehenden kleinen Besen geschlagen.

3. Zum Behandeln mit Chlor wurden keine anderen Gefässe als Porcellanschalen angewendet.

4. Das Chlórgasleitungsrohr war von nicht schmelzbarem weissem Glase.

5. Für die Seihrahmen, Porcellan- und Glastrichter beobachtete ich die grösste Reinlichkeit; sie wurden zuerst sorgfältig für sich, dann vor dem Waschen des Filters ein zweites Mal gewaschen.

6. Bei jeder neuen Destillation des Wassers überzeugte ich mich von der absoluten Reinheit desselben.

7. Ich stellte zuweilen Prüfung der Reagentien an. Wenn ich dabei weder Reactionen auf Kupfer noch auf Blei erhielt, so überzeugte ich mich durch Zusatz einer Spur ihrer Salze, dass es mir stets gelang, dieselben nachzuweisen.

8. Das Chlor wurde, ehe es in das Blut trat, in einem grossen Gefässe gewaschen, das stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthielt.

9. Es wurde ferner kein Filter, weder von gewöhnlichem oder schwedischem Filtrirpapiere, noch von Leinwand angewendet, ohne dass dasselbe vorher mit Ammoniak, Königswasser und saurem Chlorwasser gewaschen worden war.

Ich betrachte alle diese Bedingungen als unumgänglich nothwendig.

Wenn auch vielleicht einige dieser Vorsichtsmaassregeln unnütz erscheinen, so wird man doch zugeben, dass, wenn man zu viel Vorsicht anwendete, jedenfalls genug vorhanden ist.

Ich gehe zur Beschreibung der Versuche über.

Zwölf hundert Grm. venöses Pferdeblut wurden vom Faserstoffe befreit, mit vier Litern Wasser verdünnt und darauf mit einem Strome Chlorgas behandelt. Die nach dem Behandeln mit Chlor abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand vorsichtig mit salpetersaurem Kali in einer silbernen Schale geglüht.

Die alkalische, filtrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff einen geringen schwarzen Niederschlag, der nur von einer Spur Silber ohne irgend ein anderes Metall herrührte.

Der unlösliche Theil wurde mit Königswasser behandelt. Schwefelwasserstoff erzeugte in der destillirten Flüssigkeit einen geringen Niederschlag; er wurde durch eine Spur Silber veranlasst, wenigstens konnte ich durch Löthrohrversuche bestätigen, dass die auf einem Filter gesammelte geringe Quantität weder Reaction auf Kupfer, noch auf Blei zeigte.

Dieses Verfahren ist keineswegs ein gutes zu nennen; in Bezug auf die Gegenwart von Kupfer, die hier aufgefunden werden musste, da die Schale angegriffen worden war, muss ich bemerken, dass die Schale aus reinem Silber bestand; durch Auflösen einer kleinen Menge Silbers dieser Schale konnte ich mindestens kein Kupfer entdecken.

Vorstehender Versuch darf nur als ein sehr schlechter betrachtet werden; der feuchte Brei, der durch Behandeln des Blutes mit Chlor entstanden war, wurde getrocknet und dann mittelst concentrirter Schwefelsäure verbrannt; die schwefelsäurehaltige Kohle wurde etwas erhitzt und mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, die filtrirte, abgedampfte, wässrige Lösung wurde endlich mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach vier und zwanzig Stunden war ein geringer Niederschlag entstanden, der auf einem Filter gesammelt und in zwei Theile getheilt wurde; er wurde vor dem Löthrohre auf Kupfer und Blei geprüft, ohne dass es jedoch gelang, eine Spur dieser Metalle nachzuweisen.

Da die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds zu fürchten war, so liess ich die schwefelsäurehaltige, mit Säure gewaschene Kohle 8 Stunden lang mit kohlensaurem Kali sieden; sie wurde darauf gewaschen und von Neuem mit einer schwachen Säure behandelt; die filtrirte Flüssigkeit färbte sich aber durch Schwefelwasserstoff nicht und gab nach vier und zwanzig Stunden keinen Niederschlag.

Die Kohle wurde darauf durch auf einanderfolgende Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure mit der Vorsicht eingeäschert, die Temperatur nicht zu sehr zu erhöhen; es blieb nur eine Spur Asche, die weder Kupfer, noch Blei enthielt.

Zwei tausend zwei hundert und funfzig Grammen arterielles *Pferdeblut* gaben einen Blutkuchen von 1650 Grm.; derselbe

wurde in dem Dreifachen seines Gewichts an Wasser zertheilt und darauf mit Chlor behandelt. Die nach dem Behandeln mit Chlor entstandene, filtrirte Flüssigkeit wog 3 Kilogramme, die Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft und der feste Rückstand mit Schwefelsäure und Salpetersäure geglüht. Die zurückbleibende Asche wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; es zeigte sich kein Kennzeichen der Gegenwart eines Kupfer- oder Bleisalzes.

Ein Theil der Asche zeigte vor dem Löthrohre durchaus keine Reaction auf Blei; in Bezug auf die Menge der filtrirten Flüssigkeit kann man annehmen, dass in 800 Grm. Blutkuchen von arteriellem Pferdeblut keine wägbare Menge von Kupfer oder Blei vorhanden ist.

Die nach dem Behandeln mit Chlor entstandene breiartige Masse wurde weggeworfen.

Sechs hundert Grm. rothes Serum, von den ebengenannten Blutkuchen herrührend, wurden mit Wasser verdünnt und mit Chlor behandelt. Der Brei wurde mit warmem Wasser gewaschen, die abgedampften Flüssigkeiten mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch keine Färbung entstand. Nach Verlauf von achtzehn Stunden hatte sich in dem Probirgläschen ein geringer Niederschlag gebildet. Blei konnte nicht entdeckt werden.

Ich überzeugte mich durch mehrere Versuche, dass, wenn man zu diesen nach der Einwirkung des Chlors erhaltenen, concentrirten Flüssigkeiten Spuren eines Kupfersalzes zusetzt, stets durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine braune Färbung entstand; ein geübtes Auge nimmt dieselbe sogleich wahr. Da dieses in diesem Fall nicht stattfand, so schloss ich daraus auf die Abwesenheit von Blei und von Kupfer in 600 Grm. Serum von arteriellem Pferdeblut.

Zwei hundert Grm. venöses Blut eines anderen Pferdes gaben dieselben Resultate.

Das Blut von vier Aderlässen, an weiblichen Individuen vorgenommen, gab beim Hinstellen 500 Grm. Serum und 1328 Grm. Blutkuchen, der mit 3300 Grm. Wasser angerührt wurde. Nach dem Behandeln mit Chlor wurden 2250 Grm. Flüssigkeit abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure und Salpetersäure eingeäschert. Das Zurück-

bleibende wurde mit Königswasser und darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt, es war aber nicht möglich, in der Asche die Gegenwart von Kupfer oder von Blei nachzuweisen.

Die 2350 Grm. schwere feuchte Masse wurde zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure und Salpetersäure geglüht und ganz auf die oben beschriebene Weise behandelt; das Resultat war dasselbe.

Nach diesen negativen Resultaten wollte ich mich überzeugen, ob meine Methode so wäre, dass sie wirklich Vertrauen verdiente. Ich setzte zu diesem Zwecke zu 1600 Grm. Pferdeblut diejenige Quantität Blei und Kupfer, die Millon in dem normalen menschlichen Blut als vorhanden annimmt; es wurde mir aber sehr leicht, die Gegenwart dieser Metalle sowohl in der filtrirten Flüssigkeit, als auch in dem nassen Breie nachzuweisen.

Da nach Millon das Kupfer und das Blei sich hauptsächlich in den Blutkörperchen vorfinden, trennte ich dieselben in dem des Faserstoffs beraubten Blute einer Frau, indem ich dasselbe mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron mengte und es darauf wusch. Die durch siedendes Wasser coagulirten Blutkügelchen wurden gewaschen und darauf mit Chlor behandelt, sie rührten von 1100 Grm. Blut von drei Frauen her.

Die filtrirte, von dem Brei getrennte Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser gewaschen, abgedampft und mit Schwefelwasserstoff behandelt; es entstand dadurch keine Färbung; der den folgenden Tag entstandene unbedeutende Niederschlag zeigte keinen Bleigehalt.

Ein Theil der Flüssigkeit mit einer Nadel zusammengebracht, gab nach achtzehn Stunden kein Kupfer.

Zwei Feldarbeiter, ein Schmied und zwei Wäscherinnen, gaben 1870 Grm. Blut, welche bei der Coagulation 1080 Grm. Blutkuchen und 790 Grm. Serum lieferten, welches letztere weggeworfen wurde. Der Blutkuchen wurde mit überschüssigem Wasser verdünnt und mit Chlor behandelt; nach dem Abdampfen u. s. w. wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, es konnte aber weder Blei, noch Kupfer gefunden werden.

Ein junger Mann, Maler, völlig gesund, gab durch einen *Aderlass*, der zum Coaguliren hingestellt wurde, 160 Grm. Serum,

das ich nicht weiter untersuchte, und 330 Grm. Blutkuchen. Letzterer wurde mit einer grossen Menge Wasser angerührt und mit Chlor behandelt. Es wurde abfiltrirt und der Brei auf einem Seihrahmen mit vielem Wasser gewaschen. Ich wendete bei der Prüfung dieses Blutes die grösste Sorgfalt an, ohne jedoch Blei oder Kupfer entdecken zu können.

Der von diesen letzten sechs Aderlässen herrührende Brei wurde mit siedendem Wasser ausgezogen, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft und zum Theil direct mit Schwefelwasserstoff behandelt; in einem anderen Theil derselben suchte ich das Kupfer durch Fällung mittelst metallischen Eisens zu entdecken; weder in dem einen, noch in dem andern Falle gelang es mir, Kupfer oder Blei zu finden.

Jedesmal, wenn ich Flüssigkeiten abdampfte und ich genöthigt war, dieselben zu filtriren, brauchte ich die Vorsicht, die Filter zu verbrennen und deren Asche zu untersuchen; ich that diess, um möglicherweise abgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd auffinden zu können.

Die geschmolzene alkalische Masse wurde mit Wasser digerirt und mit einem Strome Kohlensäuregas behandelt, darauf bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser gewaschen. Der durch diese Behandlung ungelöst bleibende Rückstand wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst; in dieser Lösung liess sich durch Schwefelwasserstoff weder Blei, noch Kupfer entdecken.

Alle filtrirten Flüssigkeiten, die von den letzten neun Aderlässen herrührten, von denen der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag abfiltrirt worden war, wurden zusammengegossen, von Neuem mit Schwefelwasserstoff behandelt und einige Zeit lang hingestellt. Aber auch hier gelang es mir nicht, Kupfer oder Blei nachzuweisen.

Ich neutralisirte sie mittelst Ammoniak, so dass sie nur noch sehr schwach sauer reagirten, und behandelte von Neuem mit Schwefelwasserstoff, nachdem sie vorher möglichst abgedampft worden waren; das Resultat war aber ebenfalls ein negatives.

In der Besorgniss endlich, die Gegenwart einer kleinen Menge organischer Substanzen könne die Fällung des Kupfers und besonders die des Bleies verhindern, dampfte ich die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und glühte den Rückstand mit koh-

lensaurem Natron, dem ich salpetersaures Kali, um die Kohle zu zerstören, beigemengt hatte.

Ich glaube andere Versuche nicht erwähnen zu müssen, die ich zur Controle meiner Analysen anwendete und ausführte, dass ich Spuren von Blei- oder Kupfersalzen zu dem Pferdeblut setzte, das ich vom Fibrin befreite und in welchem ich die Kügelchen sich absetzen liess, um mit einem an Blutkügelchen sehr reichen Blute zu operiren, weil in letzterem nach Millon sich Kupfer und Blei concentriren sollen.

Zwei hundert und funfzig Grammen Pferdeblut, auf die oben angegebene Weise vorbereitet und mit Chlor behandelt, aber mit der Vorsicht, den Brei völlig zu erschöpfen, gaben mir keine Spur Blei oder Kupfer.

Verunreinigte ich dieses Blut mit Blei, so fand sich ebenfalls nur Blei; setzte ich nur Kupfer hinzu, so fand sich nur Kupfer.

Der Zufall hat Millon einen bösen Streich gespielt, dass derselbe 0,083 Kupfer und Blei in einem Blutkuchen und nur 0,003 derselben Metalle in der nämlichen Quantität Serum desselben Blutes fand, denn es entsteht natürlicherweise nun die Frage, warum Cozzi (*Journal de Pharm. et de Chim. V.*) Blei *in dem Blutserum* eines mit der Bleikolik behafteten Individuums und nicht *in dem Blutkuchen* fand, auf welche Weise er das Serum vollständig von dem Kuchen trennt und wie sich die Zahlenresultate von Millon und die von Cozzi vereinigen lassen.

Da es für meine Untersuchungen über die Anwendung des Jodkaliums von Wichtigkeit war, mich zu überzeugen, dass die von mir angewendeten Methoden keine Fehlerquellen in sich trügen, machte ich noch *einen letzten Versuch.* Wenn ich das Blut selbst verunreinigte, so wusste ich, was ich zu suchen hatte; ich stellte deshalb einen vergleichenden Versuch zwischen zwei Portionen desselben Blutes an, von denen *die eine, ohne dass ich wusste welche, verunreinigt worden war.*

Das Blut eines Hundes, das mit der gewöhnlichen Vorsicht aufgefangen worden war, wurde von Faserstoff befreit und in zwei Theile, einen jeden zu 160 Grm., getheilt; ein jeder wurde mit 660 Grammen Wasser verdünnt. Zwei Personen nahmen es *auf sich,* zu einem dieser Antheile 0,0045 Grm. Blei, in Kö-

nigswasser gelöst, und zu dem andern eine kleine Menge Wasser, mit Königswasser angesäuert, zu setzen, um beiden Antheilen ein gleiches Ansehen zu geben. Ich behandelte mit Chlor und erhielt einen farblosen Brei; hundert Grammen Wasser wurden noch angewendet, um die Schalen auszuspülen, wir hatten 160 Grm. Blut, 760 Grm. Wasser, im Ganzen also 920 Grm. Mischung auf 4½ Milligramme Blei.

Das Gewicht der durch die Einwirkung des Chlors auf das Blut in der ersten Schale erhaltenen Flüssigkeit betrug 430 Grm. Sie wurde zur Trockne abgedampft, ohne jedoch den Rückstand zu verkohlen, und derselbe mit Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure gelind angesäuert worden war, wieder aufgenommen. Die filtrirte Lösung wog 30 Grm. Ein Strom Schwefelwasserstoff gab einen schwachen, gelben Absatz, der sich etwas in's Bräunliche neigte. Nach achtzehnstündigem Stehen mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gab dieser gesammelte Niederschlag vor dem Löthrohre keine Spur Blei. Ich zeichnete ein Stückchen Papier des Filters mit Blei und stellte denselben Versuch auf der Kohle an der nämlichen Stelle, wo sich noch Soda befand, an und alle Kennzeichen der Gegenwart des Bleies waren sogleich wahrzunehmen.

Aus der zweiten Schale betrug das Gewicht der durch die Einwirkung des Chlors entstandenen Flüssigkeit 490 Grammen; dieselbe wurde zur Trockne verdampft und mit saurem Wasser aufgenommen; das Gewicht der zweiten Flüssigkeit war gleich 28 Grammen.

Schwefelwasserstoff färbte es fast augenblicklich dunkelschwarzbraun. Nachdem die Flüssigkeit mit überschüssigem Schwefelwasserstoff 18 Stunden sich selbst überlassen gewesen war, wurde der Niederschlag gesammelt. Eine Spur desselben war hinreichend, um vor dem Löthrohre die Kohle gelb zu beschlagen und mikroskopische weisse Metallkörnchen zu hinterlassen. Der grössere Theil des Filters giebt völlig deutliche Metallkörner.

In 175 Grammen der filtrirten, von der Einwirkung des Chlors herrührenden Flüssigkeit gelang es mir nicht, Kupfer nachzuweisen.

In circa 7 Kilogrammen Blut, in Bezug auf das Gewicht der filtrirten Flüssigkeit von dem durch die Einwirkung des Chlors er-

zeugten unlöslichen Brei, welche von 21 Individuen herrührten, war es mir unmöglich, Kupfer oder Blei nachzuweisen.

Ich würde zu weit gehen, wollte ich aus diesen Resultaten auf die absolute Abwesenheit dieser Metalle in dem Blut und bei allen Thieren schliessen, von diesem Schluss aber bis zu den Ideen Millon's wäre noch ein grosser Schritt zu machen.

Jedenfalls gingen die Lebenserscheinungen bei den ein und zwanzig Individuen, deren Blut ich untersuchte, ziemlich regelmässig vor sich. Mindestens lässt sich an der Chlorose zweifeln, die aus Abwesenheit von Kupfer und Blei in dem Blute entsteht; diese Chlorose scheint nur in der Idee Millon's zu existiren, während die Metalle sehr wahrscheinlich in seinem Wasser, seinen Reagentien, Gefässen, Filtern u. s. w. vorhanden waren.

Ich weiss nicht, was die Therapie zu thun hat, wenn sie von den Ansichten und den in der ersten Abhandlung veröffentlichten Thatsachen Millon's ausgeht; hinsichtlich der gerichtlichen Medicin muss man hoffen, dass die Beantwortung derartiger wichtiger Fragen in der Zukunft weniger auf die leichte Achsel genommen werden wird. Ich sage Letzteres deshalb, weil Millon in seiner Abhandlung sagt: „wenn die durch die Behandlung mit Chlor entstandene Flüssigkeit abgedampft worden ist, so glüht man den Rückstand einige Minuten lang, um die geringe Menge der organischen Substanz zu verbrennen, welche durch das Chlor nicht in unlöslichen Zustand versetzt wurde. Der unlösliche Theil der Asche wird darauf wie ein Mineral behandelt, in welchem man die Kieselerde, das Blei, Mangan und Kupfer bestimmen will." Ich frage, ob nicht ein Theil des Chlorkupfers und ein Theil des Chlorbleies sich nicht zuerst mit der Chlorwasserstoffsäure und dann mit dem Salmiak, der sich stets bei der Einwirkung des Chlors auf das Blut erzeugt, verflüchtigen konnten; wenn man so stark erhitzt, dass die organische Substanz verbrennt? Warum werden die Kupferverbindungen unlöslich, wenn nicht bis zum Verschwinden der organischen Substanzen erhitzt wurde?

Ich werde diese Fragen später beantworten, denn ich habe mir vorgenommen, zu untersuchen, ob die Hauptorgane der Thiere normales Blei und Kupfer enthalten; unterdessen erlaube ich mir

nur zwei Versuche anzuführen, die ich in dieser Beziehung anstellte und welche erst noch wiederholt werden müssen.

Ich nahm eine kleine Quantität der Flüssigkeit, die durch die Einwirkung des Chlors auf das verunreinigte Blut meines letzten Versuches entstanden war; um es ein wenig dünner zu machen, setzte ich eine gewisse Menge der Flüssigkeit von nicht verunreinigtem Blute hinzu.

Achzig Grm. dieser Flüssigkeit, in welcher sich nur eine Spur (weniger als ein Viertel Milligramm) Blei befinden konnte, wurden in einer Platinschale zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde geglüht, bis sich Dämpfe von Chlorammonium zeigten. Die organische Substanz war an den Rändern der Schale zum Theil zerstört, auf dem Boden hatte sie sich aufgebläht und war durch die ganze Masse verkohlt. Sie wurde durch kochendes Wasser aufgenommen; die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit reagirte sauer, wurde durchSchwefelwasserstoff geschwärzt, und vor dem Löthrohre liess sich die Gegenwart des Bleies leicht wahrnehmen.

Ich wiederholte den nämlichen Versuch mit 80 Grm. der Flüssigkeit, setzte aber 0,009 Grm. Chlorbei hinzu, aber anstatt theilweise zu zersetzen, erhitzte ich stark, ohne jedoch alle Kohle zu zerstören.

Kochendes destillirtes Wasser nimmt aus dem kohligen Rückstand Blei nicht merklich auf, wohl aber thut diess angesäuertes Wasser.

Fürchtet Millon nicht, Kupfer oder Blei durch Auflösen in Wasser, das er nicht untersucht, zu verlieren, oder durch Verflüchtigung eines Theils des Kupfers, vielleicht auch des Bleies, einen Verlust zu erleiden?

Die von Millon angeregte Frage war, wahrscheinlich durch die Autorität seines Namens veranlasst, der Gegenstand vielfacher ärztlicher Berathungen. Ein Gelehrter hat sogar erklärt, warum Blei und Kupfer in dem Blut vorhanden sind, warum dieselben darin vorhanden sein müssten. Es möchten sich wohl aber mehrere Gründe für die Abwesenheit dieser Metalle oder die Unmöglichkeit, dieselben nachzuweisen, auffinden lassen.

Millon findet 0,083 Grm. Blei und Kupfer in einem Kilogramm Blutkuchen und 0,003 Grm. in einem Kilogramm Serum;

es ist nothwendig, die Gewichtsbeziehung des Blutkuchens zu dem analysirten Serum zu wissen.

Nimmt man an, dass zwei Kilogramme Blut 0,086 Grm. Kupfer und Blei enthalten, was das Minimum sein würde, so würde das Gewicht dieser Metalle, mit dem des Eisens in dem Blut verglichen, sich verhalten wie 1:12 oder ungefähr 10 p. C. vom Gewicht des Eisens betragen. Es scheint mir unmöglich, anzunehmen, dass solche Quantitäten bis jetzt den geschickten Chemikern hätten entgehen können, die sich mit dem Blute beschäftigten.

Sucht man nach den Zahlen der in den *Comptes rendus* befindlichen Abhandlung die Menge des Mangans zu berechnen, das sich in dem Blute finden soll, so erhält man so erstaunlich hohe Zahlen, dass man fast versucht ist, direct Millon's Schlüssen entgegengesetzte anzunehmen.

LXV.

Ueber die Gegenwart einiger Metalle in dem normalen menschlichen Blute.

Von

E. Millon.

(Annales de Chimie et de Phys. XXIII, p. 508.)

Um allen Zweifeln vorzubeugen, die durch den vorstehenden Artikel des Herrn Melsens entstehen könnten, will ich eine einfache Manipulation erwähnen, vermittelst welcher das in dem menschlichen Blute enthaltene Kupfer und Blei bestimmt werden kann.

Man bringt ungefähr 500 Grm. Blutkuchen in eine Platinschale von hinreichender Grösse und erhitzt sogleich auf einem Kohlenfeuer. Sobald alle flüchtigen Bestandtheile verschwunden sind und ungeachtet des Rothglühens der Schale eine unverbrennliche schwarze Kohle zurückbleibt, wird die Schale vom Feuer *entfernt*, die Kohle mit destillirtem Wasser übergossen und das

Ganze erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr eine Minute lang gekocht hat, wird dieselbe durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt. Der lösliche Theil der Asche geht verloren; auf dem Filter bleibt eine schwarze Masse zurück, welche von Neuem geglüht wird, indem man Filter und Substanz in die Platinschale bringt. Die zweite Operation ist gewöhnlich hinreichend, um einen salzigen, nicht mehr kohligen Rückstand zu lassen; sollte es nöthig sein, so wird derselbe ein drittes Mal geglüht. Dieser Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die saure Flüssigkeit bei gelindem Feuer abgedampft; der Rückstand wird abermals mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und durch die saure Lösung ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet. Die Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefässe vier und zwanzig Stunden lang sich selbst überlassen, in welcher Zeit sich Kupfer und Blei als Schwefelmetalle absetzen.

Diese Methode wendete ich vorzugsweise zur Bestimmung des Kupfers, des Bleies und der Kieselerde an. Durch Behandeln des verdünnten Blutes in mit Chlor gefüllten Gefässen, in denen das Chlor stets im Ueberschusse vorhanden ist, gelang es mir, die permanente Gegenwart dieser drei Substanzen in dem Blut nachzuweisen und die bedeutende Menge derselben zu bestimmen. Diese Einwirkung des Chlors, auf die ich vorzugsweise in meiner Abhandlung hinwies, ist eine so schnelle, dass aus derselben für die qualitative und quantitative Analyse der in grösserer Menge in dem menschlichen Blute enthaltenen mineralischen Bestandtheile grosser Nutzen gezogen werden kann.

Im Angesicht positiver Thatsachen, die nicht weggeläugnet werden können, welche aber von zufälligen Umständen, an die ich nicht gedacht habe, abhängig sein können, behält meine Abhandlung ihren Werth und wissenschaftliche Bedeutung.

LXVI.

Mineralogische Notizen.

1. *Aurichalcit.* Ein demselben sehr nahe verwandtes Mineral hat Prof. A. Connell untersucht. Das blassgrüne Mineral von Matlock, von blättriger Structur und Perlmutterglanz, war in kleinen Partikelchen im Muttergestein zerstreut. Es bestand aus:

$\dot{C} + Aq$	27,5
$\dot{C}u$	32,5
$\dot{Z}n$	42,5
$Mg + \dot{C}a$	Spuren
	102,7.

Diess entspricht der Formel $2\left\{\begin{matrix}CuO\\ZnO\end{matrix}\right\} CO_2 + HO$. Darin würden 27,9% Kohlensäure und Wasser enthalten sein. Böttger's Analyse des Aurichalcits von Loktewsk giebt $2\left\{\begin{matrix}CuO\\ZnO\end{matrix}\right\} \ddot{C} + 3\left\{\begin{matrix}CuO\\ZnO\end{matrix}\right\} HO$.

(Edinb. new phil. Journ. 1848. XLV, p. 86.)

2. *Platin in Nordcarolina.* Unter den Goldkörnern der Grafschaft Rutherford finden sich zuweilen Platinkörner. Shepard fand das spec. Gew. eines Kornes von 2,541 Grm. zu 18. Daselbst kommt auch ein dem Palladium täuschend ähnliches Wismuth-Gold vor, von fasrigem, farbigem Gefüge. Es ist etwas schmiedbar. Spec. Gew. = 12,5—12,9.

(Sillim. amer. Journ. IV, 280.)

Nach dem *Moniteur industriel*, 14. Septbr., ist in den Alpen, namentlich in dem *Dép. de l'Isère*, Platina gefunden. Nach der Art der Lagerung scheint es auf die bereits aufgefundenen Stellen nicht beschränkt zu sein. Herr Guyemard setzt die Nachforschungen hierüber fort.

3. *Braunstein von Krettaich.* Riegel analysirte diesen schön krystallisirten Braunstein und fand ihn zusammengesetzt aus:

Manganoxydul	84,40	86,00
Sauerstoff	11,50	11,65
Kupferoxyd	Spur	Spur
Eisenoxyd	0,54	0,40
unlösliches Gestein	2,06	0,71
Wasser	1,10	1,40
	99,60	100,16.

(Journ. f. pr. Pharm. XVI, 319.)

4. *Petroleum von Derbyshire.* In einer tiefen Kohlengrube zu Derbyshire fand man vor Kurzem eine bedeutende Menge sehr dickflüssigen Petroleums, welches seit einiger Zeit täglich zu 100 Gallonen mit den Wasserpumpen zu Tage gefördert wurde. Andr. Ure fand das spec. Gew. zu 0,900. Bei der Destillation lieferte es die Hälfte seines Volumens einer sehr schönen leichten Naphta, die das Kautschuk trefflich auflöste. Das bei der Destillation zurückbleibende Harz ist als ein guter Anstrich für Schiffe zu verwenden.

(Pharm. Journ. and Transact. VII, 485.)

5. *Christianit.* Descloizaux fand in den Höhlungen des Trapps von Dyrefiord an der Westküste von Island kleine farblose, durchsichtige, das Glas ritzende Krystalle von 2,201 spec. Gewicht. Sie bildeten warzenförmige, gewissen Prehnit-Varietäten ähnliche Anhäufungen; sie bestehn aus geraden rhombischen Prismen von 111° 15′; den Winkeln und der von Damour angestellten (nicht mitgetheilten) Analyse nach gehört das Mineral zu dem Kalkharmotom von Marburg (s. u. No. 10). Zusammensetzung und Form sind eigenthümlich genug, um dem Mineral einen eigenen Namen zu geben.

(Compt. rend. XXV, 710.)

6. *Brom* fand Reinsch in den Salzen des brennenden Berges von Duttweiler. In einer Spalte desselben fand Reinsch eine mehr als 2 ℔ schwere weisse Salzmasse, die wesentlich aus Ammoniakalaun gebildet war. Sie enthielt ausserdem kleine Mengen von Kalialaun, Kochsalz, Salmiak und Bromammonium. Ein zweites daselbst efflorescirendes Salz bestand aus Salmiak mit etwas Bromammonium.

(Jahrb. f. pr. Pharm. B. XVI, 334.)

7. *Chiolith,* welcher von Hermann und Auerbach untersucht und nach der Formel $3NaFl + 2AlFl_3$ zusammengesetzt gefunden ist (d. Journ. XXXVII, 188), wurde von Chod-

new*) analysirt und ihm die Formel $3NaFl + AlFl_3$ gegeben. Beide Analysen weichen wesentlich von einander ab.

	Hermann.		Chodnew.	
Natrium	23,78		26,54	26,85
Aluminium	18,69		16,43	16,54
Fluor	57,53		53,61	
	100,00.	Kalium	0,59	
		Magnesium	0,93	
		Yttrium	1,04?	
		Glühverlust	0,86	
			100,00.	

Rammelsberg hat nun gefunden, dass beide Analysen richtig sind. Er fand das sp. G. eines von Krantz ihm mitgetheilten Chioliths in Pulverform zu 2,842—2,898 (Hermann fand 2,72; v. Wörth = 2,62—2,77). Drei Analysen von Pearce gaben:

Natrium	24,69	24,56	22,91
Aluminium	18,02	17,72	19,59.

Ein anderer Chiolith, durch G. Rose mitgetheilt, zeigte in vier Wägungen das spec. Gew. 3,003—3,006—3,077—3,077. Die Analyse ergab:

Natrium	27,53	28,29	27,22
Aluminium	—	15,40	16,11.

Diess war also Chodnew's Mineral. Beide sind äusserlich nicht zu unterscheiden. Nach dem Schmelzen im verschlossenen Platintiegel, wobei ein Verlust von 0,84—0,96% eintritt, ist das spec. Gew., welches beide unterscheidet, noch unverändert geblieben.

(Poggend. Ann. LXXIV, 314.)

8. *Tetradymit* von Schubkau ist vor einiger Zeit von Hruschauer analysirt worden, und zwar mit demselben Resultate wie von Wehrle und Berzelius. Er fand das Mineral zusammengesetzt aus:

Wismuth	59,2
Tellur	35,8
Schwefel	4,6
	99,6.

Spuren von Selen waren nicht aufgefunden worden. Diese Analyse bestätigt die frühere Formel BiS + 2BiTe. (Bi = 886,4, oder Bi = 1330,4 = $Bi_2S_3 + 2Bi_2Te_3$.) Um das Tellur aus dem Mineral darzustellen, wird das durch Waschen und Schlämmen von

*) *Verhandl.* der K. russ. min. Ges. zu Petersb. 1845—1846, S. 208.

der Gangart befreite Erz mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons gemengt und mit Oel zu einem steifen Teig umgearbeitet, hierauf in einem wohlbedeckten Tiegel allmählig zum Weissglühen erhitzt. Das Filtrat der mit Wasser erschöpften Masse enthält Tellurnatrium und Schwefelnatrium; der Sauerstoff der Luft oxydirt beim Stehenlassen das Natrium, so dass gewöhnlich bereits in einem Tage das Tellur als grünes Pulver zu Boden fällt. Durch Destillation wird das Metall vollkommen gereinigt (Bericht über die 21. Versammlung deutscher Naturforscher in Bremen, S. 195). Vergl. die Untersuchung von Damour über ein brasilianisches Tellurwismuth in d. Journal XXXV, 175.

9. *Chabasit von Annerod bei Giessen* ist von H. Engelhardt und später von Genth analysirt worden. In dem Basalt von Annerod, der in seinen untern Massen theils dicht, theils blasig zu Tage tritt, sind die Blasenräume mit mehreren interessanten Mineralien ausgekleidet. In schönen ausgebildeten, obwohl meist kleinen Krystallen finden sich Kalkspath, Chabasit, Phillipsit, Faujasit. In dem untern Theile des Basalts finden sich von dem Chabasit niemals Zwillingsbildungen, welche nicht fehlen in den oberen, stark verwitterten, bereits zu Basalterde aufgelösten Partien. Die Krystalle sind meist einzeln, nicht zusammengedrust, gewöhnlich nur in Bruchstücken. Sie sind theils durchsichtig, theils durchscheinend, farblos bis in's Gelbliche; ganz ohne Verwitterung. Engelhardt fand, dass die bis zu 100° erhitzten Krystalle zwischen 4,3—5,3% Wasser verlieren.

Diess ist zum kleinen Theil hygroskopische Feuchtigkeit. Bei schwacher Rothglühhitze verliert er im Ganzen gegen 19% Wasser und bei starker Glühhitze endlich etwa 23%. Vor dem Glühen löst sich das Mineral leicht und ohne Aufbrausen in heisser Salzsäure auf; nach dem Glühen ist es fast unlöslich darin. Engelhardt analysirte den bei 100° getrockneten Chabasit, Genth den lufttrocknen; sie fanden:

	Engelhardt.	Sauerstoff.		Genth.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	48,312	25,086		47,00	24,87	
Thonerde	19,469	9,085	9,127	19,71	9,21	9,26
Eisenoxyd	0,140	0,042		0,15	0,05	
Kalkerde	11,005	3,144		10,63	3,04	
Magnesia	0,256	0,099	3,442	Na 0,65	0,16	3,26
Kali	1,170	0,199		0,33	0,06	
Wasser	19,648	17,465		22,29	19,81	
	100,000			100,76.		

Diess führt Genth zu der Formel: $\left.\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Na}_3\\ \dot{K}_3\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2 + 3\ddot{Al}\ddot{Si} + 18HO.$

Bei 100° entweichen davon 3 Aeq. Wasser und von den übrigbleibenden 15 Aeq. bei dunkler Rothgluth 12, so dass zuletzt 3 Aeq. erst durch heftiges Glühen ausgetrieben werden.

Ausser dem Chabasit finden sich, wie Genth anführt, Zersetzungsproducte des Basalts in demselben: 1. *Chalcedon*, welcher die Höhlungen auskleidet und andere Mineralien überzieht; milchweiss, in's Gelbliche, zuweilen stalaktitisch, höchstens 0,5 Mm. im Durchmesser. 2. *Bolus*. Weiss, gelblich, bräunlich, gewöhnlich in Blasenräumen des Basalts, auch, im mehr verwitterten, in ganzen Massen eingewachsen; ähnlich scheint ein schwarzbraunes, sehr eisenhaltiges, erdiges Mineral zu sein. 3. *Phillipsit*, in kleinen Krystallen, höchstens von 3 Mm. Länge und 1,5 Mm. Breite. Am häufigsten Durchkreuzungszwillinge der oblongen Säule mit dem Hauptoctaëder; doch auch einfache Individuen, namentlich im weniger zersetzten Basalt; die letzteren wasserhell, fast mikroskopisch; meist warzenförmig gruppirt, selten einzeln aufgewachsen. 4. *Faujasit*, sehr selten in den Blasenräumen der dichteren Abänderung des Basalts, wie am Kaiserstuhl im Breisgau, Quadratoctaëder und dessen Hemitropien; wasserhell bis bräunlich, starker Diamantglanz; meist mit Chalcedon überzogen; immer begleitet von dem strahligen Phillipsit, oft von diesem eingehüllt. § 5. *Herschelit*. Sehr selten kommt dort mit dem Faujasit und Phillipsit ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, durch Chalcedonüberzug matt erscheinendes Mineral vor, welches vielleicht Herschelit ist, der unter gleichen Umständen zu Aci di Castello am Aetna auftritt. — Der Chabasit scheint das Mineral zu sein, welches bei der Umwandlung, die der Phillipsit erleidet, stets gebildet wird, zugleich neben Chalcedon und Bolus.

2 At. Chabasit	$\dot{R}_6\ddot{Si}_4 +$	$\ddot{Al}_6\ddot{Si}_{12}$
1 At. Bolus		$\ddot{Al}_2\ddot{Si}_3$
1 At. Chalcedon		$\ddot{Si}$
2 At. Phillipsit =	$\dot{R}_6\ddot{Si}_4 +$	$\ddot{Al}_2\ddot{Si}_{16}$
	$= 2(\dot{R}_3\ddot{Si}_2 +$	$4\ddot{Al}\ddot{Si}_2).$

(*Liebig's* Annalen der Chemie, LXV, 375. LXVI, 275.)

10. ***Phillipsit vom Stempel bei Marburg.*** Die verschiedenen Analysen des Phillipsits (Kalkharmotom) weichen wesentlich von einander ab; Genth analysirte einen solchen von Marburg, der vor einigen Jahren dort wieder aufgefunden war. Die Krystalle waren Durchkreuzungszwillinge der oblongen Säule mit dem Hauptoctaëder und gewöhnlich so verkürzt, dass sie das Ansehen von Rautenoctaëdern hatten; sie waren voller Sprünge, besassen Glasglanz, weiss, in's Gelbliche. Die Zusammensetzung, die Genth gefunden, ist zusammengestellt mit den übrigen Analysen:

	L. Gmelin[1] v. Marburg.	Köhler[2] von Marburg.	Köhler[2] von Kassel.	Wernekink[3] v. Annerode.	Marignac[4] v. Vesuv[6]).	Connell[5] v. Irland[7]).	Genth v. Marburg.
Si	48,51	48,02	50,445	48,222	48,36	43,64	47,35	48,17
Al	21,76	22,61	21,783	23,333	20,20	24,39	21,80	21,11
Fe	0,99	0,18	—	—	0,41	—	—	0,24
Ca	6,26	6,56	6,500	7,222	5,91	6,92	4,85	6,97
Na	—	—	—	—	Ba 0,46	—	3,70	0,63
K	6,33	7,50	3,949	3,889	6,41	10,35	5,55	6,61
H	17,23	16,75	16,815	17,555	17,09	15,05	16,96	16,62
	103,08	101,62	99,492	100,221	98,84	100,35	100,21	100,35.

1) Leonh. Zeitschrift 1825. I, 8. 2) Poggend. Annal. XXXVII, 561. 3) Gilb. Annal. LXXVI, 336. 4) *Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. XIV, 41.* 5) *Edinb. phil. Journal,* XXXV, 375. 6) Spec. Gew. zu 2,213. 7) Spec. Gew. 2,17.

(Lieb. Ann. XLVI, 272.)

LXVII.

Neue Art Gutta-Percha.

Man hofft auch im holländischen Ostindien zu Palembang aus den Binnenländern die Gutta-Percha oder Getah-Pertja zu erhalten. Man fand, dass auch hier wahrscheinlich diese wohlbekannte Gummiart in hinreichender Menge zu bekommen sei, dass man sie jedoch nur durch Umhauen des Baumes erhalten könne. (Diess ist ein Irrthum, der, wenigstens nach englisch-ostindischen Blättern, bereits auf Malacca seine Berichtigung fand.) Dagegen fand man eine andere Gummiart, *Getah-mala-buay* genannt, welche ohne Umhauen in grosser Menge zu erhalten ist, manchmal bis zehn Picols von einem Baum. Sie ist nicht zu so mannigfachen Dingen brauchbar wie die Getah-Pertja, doch mit letzterer vermengt vielfach nützlich. (Das Ausland, nach dem *Amsterd. Handelsblad,* 2. Sept. 1848.)

LXVIII.

Ausführliche technisch-chemische Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bildet bei der Zersetzung des Kupfervitriols in grossen Massen durch den galvanischen Strom.

Von

Maximilian Herzog von Leuchtenberg.

(Bullet. d. St Petersbourg.)

Vor zwei Jahren, als ich zum ersten Male den schwarzen Niederschlag an der Anode bemerkte, gab ich in meinem *Mémoire: „Ueber die Bildung und die Bestandtheile eines schwarzen Niederschlags an der Anode bei der Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom“* eine vorläufige Un-

tersuchung desselben, obgleich er damals noch nicht besonders in der galvanoplastischen Anstalt gesammelt wurde. Die Untersuchung war über eine sehr geringe Quantität Niederschlags angestellt, welchen ich theils in meinem Laboratorium sammelte, theils von einzelnen Anoden der galvanoplastischen Anstalt genommen hatte, und ergab bei der vorläufigen qualitativen Analyse: *Sé, S, As, Sn, Cu, Ag, Au* und *Fe*.

Der Leitungswiderstand des galvanischen Stroms verminderte, durch die Bildung dieses Niederschlags an der Anode, die chemische Wirkung der Auflösung und folglich die Reduction des Kupfers in dem Verhältniss von 2 : 3, d. h. bei übrigens ganz gleichen Umständen konnte man mit gereinigten Anoden in 2 Tagen eben so viel Kupfer fällen als mit ungereinigten in 3 Tagen. Deshalb wurde auch in der Anstalt streng darauf gesehen, dass alle 8 bis höchstens 10 Tage die Anoden gereinigt und der auf diese Weise von den Kupferplatten abgeriebene und abgewaschene Niederschlag in einem besondern Behälter aufbewahrt werde. Diese durch Versuche anempfohlene Maassregel zeigte sich ausserordentlich zweckmässig zur Beschleunigung der galvanischen Reduction des Kupfers. Nach einigen Monaten war des schwarzen Niederschlags so viel gesammelt, dass es mir möglich war, sowohl eine vorläufige quantitative Bestimmung des darin enthaltenen Goldes und Silbers (auch Platina fand sich) zu machen, als auch das Verhältniss dieser Metalle unter einander zu bestimmen.

Ich hatte sogleich die Ehre, diese Resultate meiner Arbeit der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften in einem *Mémoire:* „Weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bei der Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom bildet" mitzutheilen. Damals schon konnte ich zu dem Versuch einer Reductionsschmelzung mit schwarzem Flusse einige Pfund dieses Niederschlags sammeln; seitdem ist die galvanische Reduction des Kupfers immer regelmässiger mit gereinigten Anoden betrieben worden, so dass jetzt, in etwa 2 Jahren, mehr als 40 Pud besagten anodischen Niederschlags vorhanden sind, ohne den zu rechnen, welcher sich unter dem aufgelösten Kupfervitriol in den Kästen befindet, in welchen die Reduction des Kupfers vor sich geht.

Nach der ersten Untersuchung des erwähnten Niederschlags,

welcher in meinem Laboratorium gesammelt war, und nach der Behandlung des letzten, im Grossen erhaltenen Niederschlags durch die Reductionsschmelzung zur Bestimmung des Gehaltes und des Verhältnisses der edlen Metalle, habe ich von Zeit zu Zeit diesen anodischen Niederschlag einer qualitativen Analyse unterworfen und dabei bemerkt, dass ausser den Bestandtheilen, welche ich in meinem ersten *Mémoire* angegeben habe, noch andere vorkommen, welche sich in dem Niederschlage einiger Kupferarten nicht vorfinden. Dieses bewog mich zu der Annahme, dass sich auch der Gehalt an edlen Metallen verändern könne; unterdessen bewog mich auch die überaus grosse Anhäufung des Niederschlags, nach Mitteln zu suchen, um, wenn möglich, technische Vortheile aus demselben zu ziehen.

In dieser Absicht sendete ich zu Anfange des verflossenen Jahres ein Pfund des Niederschlags an die Steigerwald'sche Glasfabrik in München, mit der Bitte, denselben bei der Glasfabrication als metallischen Färbestoff zu versuchen. Kurze Zeit darauf erhielt ich aus München Glasproben, welche bei mehreren Schmelzversuchen, vermittelst des Niederschlags, verschiedene Farben zeigten, welche von der Schattirung des rothen brasilianischen Topases anfingen, alle die Uebergänge desselben bis in's Pomeranzengelbe mit grünlichem Schimmer durchliefen und darauf ein schönes Purpurroth und Schmalteblau zeigten.

Den bei der galvanischen Zersetzung des Kupfers erzeugten Niederschlag erhält man in dem feinsten atomischen Zustande, so dass das Auswaschen desselben von der mechanischen Mischung des Kupfervitriols sehr mühsam und in grosser Masse nur durch Decantation zu bewerkstelligen ist. Sammelt man bei kleinen Quantitäten den Niederschlag auf dem Filter, so fliesst die Flüssigkeit zuletzt ganz trübe durch, dabei verklebt derselbe sehr bald die Poren des Papiers, so dass das Wasser nur langsam durchläuft. Nach dem Auswaschen hat der Niederschlag eine grüne Farbe und beim Trocknen im Sandbade entzündet er sich sehr leicht von selbst mit geringem weissem Rauche und unangenehmem Geruche, wobei auch die Farbe heller wird.

Aus oben angeführten Gründen sah ich mich in die Nothwendigkeit versetzt, aus der Masse des bereits in der Anstalt gesammelten Niederschlags eine mittlere Probe zu nehmen, um *eine qualitative* und quantitative Analyse vorzunehmen. Was die

erstere betrifft, so fand ich in dem Niederschlage: *Au, Pt, Ag, Sn, Sb, Cu, Pb, Fe, Ni, Co, V, S* und *Se;* zu der quantitativen Bestimmung dieser Bestandtheile schlug ich folgenden Weg ein:

Das ganze trockene Pulver wurde bei anhaltender Erwärmung mit Salpetersäure behandelt, bis zur Trockene abgedampft, die trockene Masse mit Salpetersäure etwas angefeuchtet, dann mit Wasser begossen und, was sich nicht auflöste, auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt. Daraus geht hervor, dass ein Theil der untersuchten Substanz bei der Behandlung mit Salpetersäure aufgelöst wird, ein anderer aber unaufgelöst bleibt, weshalb auch die Analyse in zwei besondere Hauptoperationen zerfällt, nämlich: in die Behandlung der durch die Salpetersäure gewonnenen Auflösung und in die Behandlung des durch dieselbe nicht aufgelösten Rückstandes.

1) Behandlung der Auflösung.

Die Auflösung wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht und bis zur Trockene abgedampft, die trockene Masse mit Wasser behandelt und das schwefelsaure Bleioxyd, welches unaufgelöst nachblieb, auf dem Filter gesammelt. Darauf wurde aus der filtrirten Auflösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden. Dann wurde aus der Flüssigkeit, mit Hülfe von Schwefelwasserstoff, Kupfer und Arsen niedergeschlagen, dieser Niederschlag auf dem Filter gesammelt, in eine Glasflasche eingewaschen und bei Erwärmung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, wobei ich die Flasche fest mit dem Pfropfen verschloss. Was sich hiernach nicht auflöste, wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser (welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt war) ausgewaschen, darauf mit Salpetersäure aufgelöst und das Kupfer mittelst Aetzkali als Oxyd niedergeschlagen.

Die Schwefelwasserstoff-Ammoniak-Auflösung nebst dem darin enthaltenen Arsen wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und der dadurch erhaltene Niederschlag in einem Kolben mit langem Halse, bei mässiger Erwärmung, mit Cyankalium zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt und das ausgeschiedene Arsen auf ein gewogenes Filter gebracht.

Die Auflösung, welche man durch den Niederschlag des Kupfers und Arsens mit Hülfe des Schwefelwasserstoffs erhalten hatte, wurde nun vermittelst des Ammoniaks alkalisch gemacht, und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wurden niedergeschlagen: *Fe, Ni, Co* und *V*. Dieser Niederschlag gab, als er bei Erwärmung mit dem letzten Reagens im Ueberschuss behandelt wurde, eine Auflösung von tiefer Purpurfarbe. Die vom Niederschlag abgenommene und filtrirte Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Schwefelvanadium, nachdem es auf dem Filter gesammelt und getrocknet war, wurde durch anhaltendes Glühen mit Zutritt der Luft in Vanadinsäure verwandelt und gewogen. Der frühere Niederschlag von Schwefelwasserstoffammoniak (*Fe, Ni* und *Co*) wurde in Königswasser aufgelöst und die Auflösung nach dem Filtriren mit überschüssigem Ammoniak behandelt, wodurch Eisenoxyd niedergeschlagen wurde. Die Auflösung von hellblauer Farbe enthielt nun Nickeloxyd und Kobaltoxyd. Dieselbe wurde bis zur Trockene abgedampft und der trockene Rückstand nach dem Glühen in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aus der dadurch erhaltenen sauren Auflösung aber Nickel und Kobalt, nach der von Hrn. Professor H. Rose mit allen dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln in J. C. Poggendorff's Annalen, Bd. LXXI, S. 553 angegebenen Art, vermittelst Behandlung der Flüssigkeit mit Chlor und kohlensaurer Baryterde, ausgeschieden.

2) Behandlung des in der Salpetersäure unauflöslichen Niederschlags.

Zur Ausscheidung des Schwefels und Selens wurde der Niederschlag mit Cyankalium im Kolben geschmolzen und die auflöslichen Salze mit Wasser ausgelaugt, die Metalle aber, als: Zinn, Antimon, Arsen, Gold und Platina, nebst dem beigemischten Sande gesammelt und gewogen. Ein Theil dieses Niederschlags (welcher in einer Röhre mit der Kugel aufgehängt war) wurde bei Erwärmung mit Chlor behandelt, bei welcher Operation Gold und Platina zurückblieben, während die Chloride der andern Metalle abdestillirt waren und in dem vorgeschlagenen Wasser aufgefangen wurden. Diese Auflösung wurde in einem Kolben mit blanken Zinkstreifen in Berührung gebracht; das entweichende Wasserstoffgas wurde erst durch eine kleine, mit

Wasser halbgefüllte Waschflasche, dann durch einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet, welcher mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefüllt war. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde der Apparat auseinandergenommen, die Zinkstreifen aus dem Kolben herausgenommen, das an denselben niedergeschlagene Zinn und Antimon aber so sorgfältig als nur möglich in eine Porcellanschale eingewaschen, darauf zu dem Bodensatz in dem Kolben gethan und von Neuem Salzsäure eingegossen. Dann wurde der Kolben wieder mit der Waschflasche und dem Kaliapparat (dessen Füllung unverändert geblieben) verbunden und bis zur gänzlichen Auflösung des Zinnes erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Antimon auf einem gewogenen Filter gesammelt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff bestimmt. Das Antimon wurde aus dem Antimonsilber des Kaliapparats auf die bekannte Weise durch Salpetersäure ausgeschieden und dann die Berechnung gemacht, wie viel Metall dasselbe enthielt, und die dadurch erhaltene Menge des Metalls zu dem erstgewonnenen addirt. Aber in beiden Fällen erhält man mit dem Antimon auch Arsen, zu dessen Ausscheidung sämmtliches Antimon in eine Glasröhre mit einer Kugel gethan wurde, mit einer Mischung von Kochsalz und kohlensaurem Natron bedeckt, die Röhre aber mit dem Apparat verbunden wurde, aus welchem die trockene Kohlensäure sich ausschied. Dann wurde die metallische Mischung zuerst schwach, dann allmählig so heftig erwärmt, bis auch nicht der geringste Geruch von Arsen zu spüren war. Das sublimirte Arsen sammelte sich im Kolben, in den das Ende der Röhre eingelassen worden war. Nachdem die Kohlensäure auf diese Weise entwichen war, wurde die Masse in der Kugel mit Wasser behandelt, die Salze wurden aufgelöst, das Antimon nach gehöriger Auswaschung und Trocknen gewogen, das Arsen nach dem Verlust (Mindergewicht) bestimmt und zu der erstgewonnenen Quantität dieses Metalls addirt.

Der Niederschlag (Gold, Platina und Sand), welcher nach der Behandlung der Metalle mit Chlor gewonnen war, wurde in Königswasser aufgelöst, der nachbleibende Sand auf das Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und, nachdem er geglüht war, gewogen. Das in Königswasser aufgelöste Gold und Platin

wurde mit Chlorkalium fast bis zur Trockene abgedampft, darauf das Ganze mit Alkohol behandelt; was sich nicht auflöste ($K\,Cl + Pl Cl_2$), auf das Filter gebracht, aus der Flüssigkeit jedoch das Gold durch Erwärmung mit Eisenvitriol niedergeschlagen. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels und Selens, so wie zu der Scheidung dieser Körper von einander, wurde 1 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit 2 Grm. einer Mischung versetzt, welche zu gleichen Theilen aus trocknem kohlensaurem Natron und Kochsalz bestand; sodann wurde das Ganze mit allmählig hinzugethanem Salpeter geschmolzen, das Geschmolzene wieder mit Wasser behandelt und die filtrirte Auflösung mit Salpetersäure sauer gemacht, die Schwefel- und Selensäure aber mit salpetersaurem Baryt als schwefelsaurer und selensaurer Baryt niedergeschlagen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und gewogen. Dieser Niederschlag wurde darauf durch Reduciren vermittelst Wasserstoffgas in eine Mischung von schwefelsaurem Baryt mit Selenbaryum verwandelt, welche sich durch die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auflöste, indem der Selenwasserstoff sich absonderte und die schwefelsaure Baryterde allein zurück blieb. Diese letztere wurde von Neuem auf das Filter gebracht und gewogen. Der Unterschied des Gewichtes zeigte die Quantität des selensauren Baryts an. Aus beiden Salzen wurde der Schwefel mit Selen durch Berechnung bestimmt.

Wenn man nun nach den Metalloxyden die reinen Metalle berechnet, so zeigt sich, dass der Procentgehalt des untersuchten anodischen Niederschlags folgender ist:

Sand	1,90
Antimon	9,22
Zinn	33,50
Arsen	7,40
Platin	0,44
Gold	0,98
Silber	4,54
Blei	0,15
Kupfer	9,24
Eisen	0,30
Nickel	2,26
Kobalt	0,86
Vanadium	0,64
Schwefel	2,46
Selen	1,27
Sauerstoff (nach Berechnung der Metalloxyde und Verlust)	24,84
	100,00.

Hinsichtlich der edlen Metalle, welche sich in der untersuchten Substanz befinden, zeigt sich, dass nach einer ganz genauen Untersuchung des anodischen Niederschlags die Quantität des darin enthaltenen Silbers sich auf 5,54 p. C. beläuft, wobei indessen zu bemerken ist, dass nach der Reductionsschmelzung auf dem darauf folgenden Abschlacken mit Blei und Cupelliren das daher entstandene Werkblei weniger als 1 p. C. Silber enthielt. Dieser bedeutende Unterschied erklärt sich durch die Unvollkommenheit der Reductionsbehandlung des Niederschlags bei seinem grossen Gehalt von Antimon und Arsen. Aus diesem Grunde haben sich auch die quantitativen Proportionen des Goldes und Platins im Verhältniss zum Silber verändert. Da sich dieses letztere gegen die beiden ersteren genommen in viel grösserer Menge vorfindet, so muss es bei dem Sublimiren des Arsens und Antimons auch viel mehr der Verflüchtigung unterworfen sein.

Da ich aus erwähntem Niederschlage, sowohl wegen der darin enthaltenen edlen Metalle, als auch wegen der metallischen Glasfarbenoxyde wie $\dot{N}i$, $\dot{C}o$ und $\dot{V}$, einen Nutzen ziehen wollte, so war ich zuerst gesonnen, das Gold, Silber und Platin durch Amalgamation heraus zu ziehen. Dieser Versuch wurde in einem gusseisernen Kessel vorgenommen, in welchem der Niederschlag dem Gewichte nach zur Hälfte mit Quecksilber zusammengemischt und mit Wasser begossen wurde, bis er einen dünnen Teig bildete, welchen ich sechs Stunden lang mit einem gusseisernen Pistill reiben liess. Nach Verlauf dieser Zeit erhielt man auf dem Boden des Kessels das fertige Amalgam, welches durch Pressen in starker Leinwand von dem überschüssigen Quecksilber befreit wurde. Der feste Klumpen des Amalgams wurde durchgeglüht, dadurch das Quecksilber verflüchtigt, die nachbleibende dunkelbraune Masse aber zeigte, bei der Untersuchung auf nassem Wege, Silber, Gold, Platina, Kupfer und ein wenig Eisen. Daraus muss man schliessen, dass ausser den edlen Metallen sich in dem Niederschlag auch ein Theil des Kupfers in unoxydirtem Zustande befindet. Das Vorkommen desselben in solcher Gestalt in dem Niederschlage muss von der mechanischen Ursache herkommen, dass die Anoden nach je 8 bis höchstens 10 Tagen mit Besen gereinigt werden, und dass

von dieser Reinigung der zerfressenen metallischen Oberfläche der Anoden sich kleine Splitter Kupfers ablösen. Das Eisen ist durch das Reiben des gusseisernen Gefässes mit dem Pistill in's Amalgam gekommen; Nickel, Kobalt und Vanadium, welche sich in dem Niederschlage, aller Wahrscheinlichkeit nach in oxydirtem Zustande, befunden haben, bleiben nach der Amalgamation ohne Veränderung, so dass, wenn man auf diese Weise die edlen Metalle aus dem Niederschlage ziehet, die Möglichkeit bleibt, denselben noch zum Färben des Glases zu gebrauchen.

Viele Sorten des im Handel vorkommenden Kupfers sind sehr rein; wenn wir aber als mittlere Zahl des reinen Kupfergehalts 98 p. C. annehmen wollen, so geht aus dem Gewichte des bis jetzt gesammelten Niederschlags hervor, dass nach dieser Berechnung 2000 Pud Kupfers reducirt sein müssten. Diese Quantität muss jedoch geringer angeschlagen werden, wenn man in Betracht zieht, dass einige von den Bestandtheilen des schwarzen Niederschlags von der Auflösung des Kupfervitriols und den Löthungen, die sehr oft gebraucht werden, um die galvanischen Leiter inniger mit den Anoden und Kathoden zu verbinden, so wie endlich von dem metallischen Kupfer, welches auf mechanischem Wege in den Niederschlag kommt, herstammen, so dass man die Quantität des Kupfers, welches reducirt wurde, fast um die Hälfte vermindern kann.

Peterhof, den 8. August 1848.

LXIX.

Ueber das Atomgewicht des Quecksilbers.

Von

L. Svanberg.

(Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl., Årg. 1845, S. 135.)

Da Erdmann's und Marchand's Versuche, deren Resultate eine Herabsetzung des älteren Atomgewichtes des Quecksilbers von 1265,8 auf 1250,9 verlangen, sich auf die Bestim-

mung der Quecksilbermenge in einem gegebenen Gewichte von Quecksilberoxyd gründeten, indessen gegen diese Versuche immer der Einwurf gemacht werden kann, dass entweder eine äusserst geringe Quantität von unzersetztem salpetersaurem Salze (durch dessen Erhitzung das Oxyd bereitet wurde) noch eingemischt vorhanden war, oder auch, dass, durch eine etwas zu sehr erhöhte Temperatur bei der Zerstörung des salpetersauren Salzes, eine geringe Menge metallischen Quecksilbers oder von Oxydul sich neben dem Oxyde gebildet hatte, — Umstände, welche schwerlich durch so genaue Versuche controlirt werden können, dass der Fehler nicht durch die Unzulänglichkeit der Methoden, die in solchen Fällen erdacht werden können, verdeckt würde, — so beschloss ich, durch neue und andere Versuche die spätere Atomgewichtsbestimmung, welche Erdmann und Marchand mitgetheilt haben, zu controliren, in der Hoffnung, mit Sicherheit zu erfahren, ob die angewandte Methode in diesem Falle das Vertrauen verdiene, welches sonst immer solchen Zahlenbestimmungen zuerkannt werden muss, die direct durch Versuche mit dem Metalloxyd ausgeführt werden können. Anfangs glaubte ich leicht eine schnelle Antwort auf diese Frage zu erhalten, jedoch später gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass dieselbe schwieriger zu beantworten sei, als ich zuerst glaubte, und diese Untersuchung hat eine längere Zeit erfordert, als ich anfangs vermuthete, und zwar ohne dass ich die Sicherheit hätte erreichen können, welche meinem Wunsche und meiner Erwartung entsprach. In dem Folgenden werde ich sowohl die Versuche mittheilen, welche mir kein hinlänglich sicheres Resultat lieferten, als diejenigen, bei denen ich ein solches erlangt zu haben glaube.

A. Anstatt das Quecksilberoxyd durch Glühen des salpetersauren Salzes darzustellen, versuchte ich dasselbe durch Fällung mit kaustischem Kali mir zu verschaffen, welches in grossem Ueberschuss zu einer heissen Sublimatlösung hinzugesetzt wurde*).

*) Die ganze Menge des Sublimats, welche zu diesen Versuchen angewendet wurde, war vorher in Chlorgas abermals sublimirt worden, um es von einer geringen und stets vorhandenen Einmischung von Quecksilberchlorür zu befreien. Ich habe gefunden, dass das Chlorür in einer Chloridlösung ein wenig auflöslich ist.

Das so bereitete, sorgfältig ausgewaschene und bei + 150° getrocknete Oxyd wurde in einem mit 2 Kugeln versehenen Glasrohr mittelst Wasserstoffgas reducirt, wobei das Quecksilber von der einen Kugel in die andere überdestillirte. Hierbei blieb jedoch eine so bedeutende Menge eines fremden Körpers in der Kugel zurück, in welche das Oxyd hineingebracht worden war, dass es deutlich sich ergab, dass das so bereitete Oxyd auf keine Weise zu einer schärferen Bestimmung des Atomgewichtes dieses Metalles verwendet werden konnte.

B. Der Versuch, das Quecksilberchlorid mit Wasserstoffgas zu reduciren, in der Erwartung, dass hierbei Salzsäure und metallisches Quecksilber sich bilden würden, missglückte ebenfalls, indem ein grosser Theil des Sublimates unter theilweiser Bildung von Calomel sich hierbei verflüchtigte und nur eine geringe Portion metallischen Quecksilbers erhalten wurde.

C. Bei dem Digeriren eines bestimmten Gewichtes von reinem Quecksilber mit einem grossen Ueberschuss von destillirter Schwefelsäure, Abdunsten der überschüssigen Säure und Wägen des wasserfreien schwefelsauren Quecksilberoxydes erhielt ich eben so wenig ein scharfes oder nur annähernd genaues Resultat, indem die Schwefelsäure schon bei einer Temperatur, welche + 240° nicht überschreitet, beständig vom Salze abdunstet, wodurch ein mehr und mehr basisches Salz zurückbleibt, welches, als neutral berechnet, ein Atomgewicht für das Metall giebt, das zuweilen über 1300 beträgt.

D. Durch Mischung einer bestimmten Menge chlorsauren Kali's mit einem gegebenen Gewichte von Calomel, sodann Uebergiessen mit Salzsäure und Erwärmen des Gemenges, glaubte ich ein gutes Resultat erhalten zu müssen, indem das chlorsaure Kali dabei, unter Entwickelung von Chlor, zu Chlorkalium reducirt und ein Theil aufgenommen werden würde, um das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln. Aus dem Gewichte der zur Trockenheit verdunsteten Masse konnte man nun das Atomgewicht des Quecksilbers berechnen, nachdem man durch die Versuche Marignac's die Menge des Chlorkaliums kannte, welche aus einem gegebenen Gewichte chlorsauren Kali's sich bildete. Bei der Anwendung dieser Methode zeigten sich jedoch grosse Schwierigkeiten, ein Quecksilberchlorür zu erhalten, welches zu gleicher Zeit sowohl von Chlorid als von metallischem

Quecksilber frei war. Ausserdem würde man schwerlich im Stande sein, unter Beibehaltung einer quantitativen Genauigkeit, alles Chlorür in Chlorid zu verwandeln.

E. Durch Fällen einer dem Gewichte nach bestimmten, in Salpetersäure aufgelösten Menge reinen Silbers gelangte ich eben so wenig zu einem Resultate, weil, da der Versuch in der Kälte geschah, sich ein schwerlösliches Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd bildete, so dass das Niederfallen des Chlorsilbers nicht länger durch das Auge wahrgenommen werden konnte, da so viel Sublimat zugesetzt wurde, dass die hinzugefügte Menge auf ein Atomgewicht von 1220 hindeutete. Wenn man nun die Mischung erwärmt, so löst sich allerdings das Doppelsalz, worauf mehr von der Sublimatlösung hinzugefügt werden kann, aber wenn die Flüssigkeit längere Zeit heiss gehalten wird, so löst sich immer mehr und mehr Chlorsilber in der von Salpetersäure sauren Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydes auf, welches freilich durch neuen Zusatz von Sublimatlösung wiederum gefällt werden kann; aber zu einer genauen Atomgewichtsbestimmung taugt diese Methode nicht. Auf diese Weise habe ich zuweilen so viel Quecksilberchlorid zugesetzt, dass das demselben entsprechende Atomgewicht bis auf 1360 stieg. Diese Beobachtung der Auflöslichkeit des Chlorsilbers in einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds ist schon früher von Wackenroder gemacht worden, wovon ich jedoch bei der ersten Ausführung dieses Versuches keine Kenntniss hatte.

F. Ich stellte nun einen Versuch auf die Weise an, dass ich eine bestimmte Menge Sublimat mit gebranntem Kalke vermischte, das Gemenge erhitzte und das quecksilberchloridhaltige Quecksilbergas über eine glühende Mischung von kaustischem Kalk mit Kohlenpulver leitete, um so das eingemengte Quecksilberchlorid zu zersetzen. Hierbei muss man einen bedeutenden Ueberschuss von Kalk mit dem Sublimat gemengt haben, weil sonst das Glasrohr, in welchem die Operation vorgenommen wird, leicht zerspringt, sowie geschmolzenes Chlorkalium an irgend einer Stelle mit demselben in Berührung kommt. Während der Operation leitet man beständig einen Strom von Wasserstoffgas durch das Rohr, in welchem die Mischung erhitzt wird. Im hinteren Theile des Rohrs befindet sich ebenfalls eine

Schicht von kaustischem Kalke. Das Quecksilber, welches überdestillirt, wird aufgefangen und gewogen. Auf diese Weise habe ich 3 Versuche ausgeführt, welche mir die folgenden Resultate lieferten:

12,048 Grm. Hg Cl lieferten 8,889 Grm. Hg, entsprechend einem Atomgewicht des Queksilbers = 1247,33.

12,5290 Grm. Hg Cl gaben 9,2456 Grm. Hg, nach welchem Versuch das Atomgewicht des Quecksilbers = 1248,21 wird.

12,6491 Grm. Hg Cl gaben 9,3363 Grm. Hg, woraus ein Atomgewicht für das Quecksilber = 1249,27 sich ergiebt.

Bei diesen Berechnungen, wobei die Correction, auf den luftleeren Raum bezüglich, nicht vorgenommen wurde, habe ich als Aequivalent des Chlors, in Folge der aus Marignac's Versuchen von Berzelius angestellten Berechnungen, die Zahl 443,28 angenommen. Das Mittel aller drei Versuche giebt das Atomgewicht des Quecksilbers = 1248,27, nach welchem Atomgewicht das Quecksilberoxyd 7,4106 p. C. Sauerstoff enthalten müsste, was um 0,0076 p. C. von Erdmann's und Marchand's Bestimmung abweicht.

Ich will kein grosses Gewicht auf diese von mir gefundene Zahl legen, nur dass dieselbe zur Bekräftigung der von E. und M. angegebenen Atomgewichtszahl dienen kann, indem alle Einwürfe, welche gegen die von mir befolgte Methode gemacht werden können, darauf hindeuten, dass eher ein Verlust von Quecksilber stattgefunden haben könne, als dass die Quecksilbermenge zu hoch bestimmt worden wäre. Da jedoch das Atomgewicht unter allen Umständen niedriger ausfällt, je geringer der beim Versuche gefundene Quecksilbergehalt ist, so dürfte die von mir gefundene Zahl wohl so viel Vertrauen verdienen, dass des Quecksilbers Atomgewicht nicht niedriger angenommen werden könne als 1248,27. Ferner, da ich mit nicht grösseren Quantitäten als zusammen genommen 27½ Grm. Quecksilber gearbeitet habe, während E. und M. mit 352½ Grm. arbeiteten, so möchte auch, wenn die Genauigkeit der Resultate nach der Menge des gewogenen Quecksilbers beurtheilt werden muss, die Veränderung der Atomgewichtszahl zu unbedeutend sein, weswegen ich die Annahme für die sicherste halte, dass die angegebene Zahl 1250,9 der nächste Ausdruck der Resultate ist, welche

durch die Versuche über das Vereinigungsverhalten des Quecksilbers gefunden wurden. Indessen darf die Frage hinsichtlich des Atomgewichtes des Quecksilbers noch nicht als abgemacht betrachtet werden, so lange dieselbe nicht von einem andern controlirenden Gesichtspuncte aus ebenfalls geprüft worden ist, z. B. durch Bestimmung des Chlorgehaltes im Quecksilberchloride, des Schwefelgehaltes im Zinnober, oder mit einem Worte durch Bestimmung des andern Elementes in irgend einer Verbindung des Quecksilbers oder des Quecksilberoxydes. Erst wenn eine solche Bestimmung zu demselben Resultate führt, wie wir es jetzt als das richtige betrachtet, wird die Zahl mit Sicherheit ausgemacht sein, aber bis dahin hat unsere gegenwärtig als genau betrachtete Zahl nur eine Wahrscheinlichkeit für sich, vor welcher immer ein Fragezeichen gestellt werden muss.

LXX.

Ueber das Atomgewicht der Talkerde.

Von

L. Svanberg und *O. Nordenfeldt.*

(Oefversigt af Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl. Årg. 1847, S. 120—124.)

Nach den von Scheerer vor Kurzem mitgetheilten Untersuchungen würde die Atomgewichtszahl des Magnesiums in die Reihe derjenigen Aequivalentzahlen gestellt werden müssen, welche annähernd Multipla des Wasserstoff-Aequivalentes sind. Da jedoch gegen die Methode, nach welcher diese Versuche ausgeführt wurden, mehrere Einwürfe erhoben werden können, so haben wir geglaubt, dass diese Zahl nach einer anderen Methode vielleicht sicherer werde bestimmt werden können, welche letztere freilich auf die Atomgewichte zweier anderer Körper sich stützt, nämlich des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs, aber dennoch in sich die sichere Garantie trägt, dass die gefundene Zahl nicht sehr weit von der Wahrheit abweiche. Zu diesem Zwecke wurde

wasserhaltige neutrale oxalsaure Talkerde dargestellt und durch Glühen in kaustische Talkerde verwandelt, wo dann der Gewichtsverlust, welcher aus 1 Atom Oxalsäure und 2 Atomen Wasser besteht, den Ausgangspunct für die Bestimmung der Atomgewichtszahl bildet, indem das Salz als zusammengesetzt betrachtet würde nach der Formel $\dot{M}g\dot{C} + 2\dot{H}$.

Zur Reindarstellung des Salzes wurde die gewöhnliche im Handel vorkommende krystallisirte schwefelsaure Talkerde in deren Auflösung mehrere Tage lang mit einem Ueberschuss von Talkerdehydrat digerirt, wodurch die fremden Beimischungen, welche in dem Salze vorhanden sein konnten, sich ausschieden und beim Filtriren im unlöslichen Zustande zurückblieben. Die nun reine Lösung der schwefelsauren Talkerde wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kochend gefällt, die auf diese Weise ausgeschiedene kohlensaure Talkerde sorgfältig und vollständig mit kochendem Wasser ausgewaschen und darauf mehrere Tage hindurch mit überschüssiger Oxalsäurelösung gekocht. Die hierbei gebildete oxalsaure Talkerde wurde zuerst durch Decantiren so lange ausgewaschen, als noch die geringste Spur von freier Säure in dem Wasser mittelst Lakmuspapier entdeckt werden konnte, sodann auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis beinahe $\frac{1}{4}$ der ganzen auf das Filter gebrachten Quantität von demselben aufgelöst worden war. Die nun reine oxalsaure Talkerde wurde bei einer Temperatur zwischen + 100° und + 105° C.*) getrocknet, so lange als noch der geringste Gewichtsverlust beobachtet wurde, wenn die Substanz abermals eine Stunde lang dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war; hierauf wurde dieselbe allmählig bis zum völligen Glühen erhitzt und gewogen, und dieses Glühen und Wägen ebenfalls so oft wiederholt, bis die Wage nach $\frac{1}{2}$ Stunde langem heftigem Glühen keinen Gewichtsunterschied mehr angab. Um das Atomgewicht, welches aus einem solchen Versuche resultirte, zu controliren, haben wir die erhaltene Talkerde mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergossen bis zur völligen Auflösung derselben, und darauf nach dem Abdunsten bis zur Trockenheit und gelindem Glühen, um die überschüssige Schwefelsäure aus-

*) Bei + 120° oder etwas darüber fängt dieses Salz an sein chemisch gebundenes Wasser zu verlieren.

zutreiben, die schwefelsaure Talkerde gewogen, auf welche Weise für diese Erdart ein Atomgewicht gefunden wurde, welches sich auf das Atomgewicht des Schwefels gründet.

Bei der Berechnung der Versuche haben wir uns der von Berzelius festgestellten Atomgewichte bedient,
wonach das Atomgewicht des Schwefels ist = 200,75;
„ „ „ Kohlenstoffs „ = 75,12;
das doppelte Atomgewicht des Wasserstoffs = 12,48.

Die von uns ausgeführten Versuche waren die folgenden:

A. a. 7,2634 Grm. $\dot{Mg}\ddot{C} + 2\dot{H}$, bei einer Temperatur zwischen + 100° und + 105° C. getrocknet, lieferten 1,9872 Grm. Talkerde. Nach diesem Versuche enthält das Salz 27,3591 p. C. Talkerde und giebt ein Atomgewicht der Talkerde = 254,304.

A. b. Diese 1,9872 Grm. Talkerde lieferten 5,8995 Grm. wasserfreier schwefelsaurer Talkerde, nach welchem Versuche das schwefelsaure Salz 33,6842 p. C. Talkerde enthält und das Atomgewicht der Talkerde = 254,349 sich ergiebt.

B. a. 6,3795 Grm. oxalsaurer Talkerde lieferten nach dem Glühen 1,7464 Grm. kaustischer Erde. Das Salz enthält hiernach 27,3752 p. C. Talkerde, deren Atomgewicht also = 254,509 wird.

B. b. Diese 1,7464 Grm. Talkerde lieferten 5,1783 $\dot{Mg}\ddot{S}$, also enthält die schwefelsaure Talkerde 33,7253 p. C. $\dot{Mg}$, welches ein Atomgewicht für diese Erde = 254,818 andeutet.

C. a. 6,3653 Grm. $\dot{Mg}\ddot{C} + 2\dot{H}$ wogen nach dem Glühen 1,7418 Grm.; das Salz enthält daher 27,3639 p. C. Talkerde und das Atomgewicht dieser Erdart wird = 254,366.

C. b. Bei der Behandlung dieser 1,7418 Grm. Talkerde mit Schwefelsäure wurden 5,1666 Grm. schwefelsaures Salz erhalten, worin also 33,7127 p. C. Talkerde vorhanden sind; das Atomgewicht ergiebt sich aus diesen Zahlen = 254,673.

D. 6,2216 Grm. oxalsaurer Talkerde wurden geglüht und wogen nachher 1,7027 Grm. Hiernach enthält das Salz 27,3676 p. C. $\dot{Mg}$ und giebt das Atomgewicht der Talkerde = 254,41.

Als Mittel aller mit der oxalsauren Talkerde ausgeführten Versuche ergiebt sich für die Talkerde ein Atomgewicht = 254,422. Das Mittel der mit der schwefelsauren Talkerde ausgeführten Versuche giebt dieses Atomgewicht = 254,613, und

wenn man das Mittel aus allen Versuchen nimmt, so wird das Atomgewicht der Talkerde = 254,504.

Um zu untersuchen, ob das von uns bestimmte Atomgewicht der Talkerde vielleicht deshalb höher ausgefallen sei, als das von Scheerer gefundene, weil vielleicht etwas Natron der hier angewandten Talkerde beigemischt gewesen sei, haben wir die geglühte oxalsaure Talkerde mit Wasser behandelt, die Lösung abfiltrirt, mit Salzsäure versetzt und bis zur Krystallisation eingedampft, wobei wir jedoch nicht die geringste Andeutung zur Krystallisation von Chlornatrium haben bemerken können.

Eben so reagirte die schwefelsaure Talkerde, welche bei diesen Versuchen erhalten wurde, durchaus nicht auf Lakmuspapier, welches der Fall hätte sein müssen, wenn etwas Natronsalz vorhanden gewesen wäre, indem dieses die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure später und erst bei einer höheren Temperatur verliert. Wäre dessenungeachtet Natron zugegen gewesen, so müsste man immer eine geringe Kohlensäureentwickelung bemerkt haben bei dem Uebergiessen der geglühten Erde mit Schwefelsäure, welches jedoch nicht der Fall war.

Die Uebereinstimmung der Atomgewichtszahlen, welche nach verschiedenen Methoden gefunden wurden, liefert ausserdem eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass die von uns für die Talkerde aufgestellte Atomgewichtszahl als die der Wahrheit zunächst stehende angesehen werden kann.

Zur Vergleichung werden wir hier die procentische Zusammensetzung der Talkerde und der schwefelsauren Talkerde beifügen, je nachdem das von uns vorgeschlagene Atomgewicht oder das von Scheerer angegebene (= 250,93) zu Grunde gelegt wird.

		$\dot{M}g = 254{,}504$.	$\dot{M}g = 250{,}97$.
Talkerde =	Magnesium	40,707	40,313
	Sauerstoff	39,293	39,687
$\dot{M}g\ddot{S}$ =	Talkerde	33,697	33,519
	Schwefelsäure	66,303	66,481.

LXXI.

Ueber das specifische Gewicht des Zirkons.

Von

L. Svanberg.

(Oefversigt af Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl. Årg. 1847, S. 54—60.)

In dem Journ. f. pr. Ch. Bd. XXXVIII, S. 508 hat Henneberg zu beweisen gesucht, dass das spec. Gew. des Zirkons nach dem Glühen höher ist als vorher, ein Verhalten, welches vorher schon bei mehreren andern Mineralien aufgefunden wurde. Er hatte nämlich dieses spec. Gew. vor dem Glühen = 4,615 und nach dem Glühen = 4,71 gefunden. Dieses stimmt nicht mit meiner Erfahrung, wenigstens nicht hinsichtlich des Zirkons von Expailly überein (Henneberg giebt in seiner Abhandlung nicht die Fundorte seiner Zirkone an), von welchem ich allein hinlängliche Quantitäten besass, um vollständige Beobachtungen hierüber anstellen zu können. Ich habe nämlich die Krystallkörner dieses Zirkons in 5 verschiedenen Sorten untersucht und folgende Resultate erhalten.

1. Beinahe farblose Krystalle hatten vor dem Glühen ein spec. Gew. = 4,66486. Der Versuch wurde mit 19 Grm. angestellt. Beim Glühen verloren diese 0,0497 p. C. an Gewicht und nach dem Glühen zeigte sich das spec. Gew. = 4,66572. Ungeachtet sie vor dem Glühen nahe farblos waren, konnte man doch nach dem Glühen eine Menge Körner auslesen, welche in der Glühhitze nicht farblos sich erhalten hatten; als nach dem Glühen die vollkommen wasserhellen Krystalle ausgelesen und für sich untersucht wurden, fand sich das spec. Gew. = 4,681.

2. Etwas rosenroth gefärbte Krystalle. 23 Grm. ungeglühter Krystallkörner zeigten ein spec. Gew. = 4,65968; diese verloren beim Glühen 0,05223 p. C. und hatten nach dem Glühen ein spec. Gew. = 4,66522.

3. Stärker gefärbte Körner, beinahe roth wie Pyrope. Das spec. Gew. von 22 Grm. ungeglühter Körner war = 4,63009;

bei dem Glühen betrug der Gewichtsverlust 0,1329 p. C. und das spec. Gew. der geglühten Körner = 4,63185.

4. Gelbbraune Körner. Das spec. Gew. von 23 Grm. ungeglühter Körner war 4,5823; nach dem Glühen hatten sie 0,1312 p. C. an Gewicht verloren und ihr spec. Gew. betrug 4,5853.

5. Sehr dunkel gefärbte Körner, von verschiedenen Farbennüancen. Das spec. Gew. von 21½ Grm. war = 4,5212 vor dem Glühen. Bei dem Glühen verloren sie 0,1461 p. C. an Gewicht und ihr spec. Gew. war nachher = 4,5211.

A. Da sich hieraus ergiebt, dass der französische Zirkon durch das Glühen sein spec. Gew. nicht verändert, so dürfte man annehmen können, dass die Zahl 4,681 das spec. Gew. der Krystalle des Expailly-Zirkons bezeichnet, welche die grösste Schwere besitzen und nach dem Glühen vollkommen farblos sind.

Es dürfte schwierig sein, für die übrigen Zirkone ein constantes spec. Gew. festzustellen, da sie, ungeachtet sie von Farbe verschieden sind, doch auch leicht schwer von einander zu trennende Gemenge von mehreren verschiedenen Zirkonen sein können.

Die anderen Zirkone, welche ich Gelegenheit gehabt habe zu untersuchen, waren die folgenden:

B. a. Ein russischer Zirkon von der südwestlichen Seite des Ilmengebirges, 12 Werste von Miask mit Glimmer in Hornblende vorkommend, hatte ein spec. Gew. = 4,599.

B. b. Ein anderer Zirkon von wahrscheinlich derselben Localität hatte ein spec. Gew. = 4,610.

Da die specifischen Gewichte dieser Zirkone nur um 0,011 von einander abweichen, so wird ohne Zweifel das Mittel 4,6045 als das spec. Gew. des Zirkons von Miask, in dessen reinem Zustande, betrachtet werden können.

C. Der Zirkon, welcher bei Fredrikswärn in Norwegen in dem bekannten Zirkonsyenit vorkommt, hat ein spec. Gew. = 4,531.

D. Der weisse farblose Zirkon von Ceylon, in abgeschliffenen runden Körnern, hat ein spec. Gew. = 4,453.

E. Der nordische Zirkon, welcher in Soelbergs Eisengruben bei Naes vorkommt, hat ein spec. Gew. = 4,375.

F. Der Zirkon von Byström's Villa im Thiergarten bei Stockholm, welcher mit Oligoklas und schwarzem Glimmer in den Ausscheidungsgängen vorkommt, die sich so gewöhnlich in der Umgegend von Stockholm vorfinden, hat ein spec. Gew. = 4,222.

G. Der Zirkon, welcher bei Carthagobacken auf dem Kungsholer in Stockholm in derselben Gebirgsart, wie der vorige, aber mit einem helleren Glimmer, vorkommt, hat ein spec. Gew. = 4,072.

(*Anm.* Ich habe früher das spec. Gew. dieser Abart zu 4,03 angegeben, aber ich habe später mit grösserer Sorgfalt dasselbe bestimmt und das Mittel aus mehreren Wägungen genommen, wozu ich genöthigt war, weil ich nur mit höchst geringen Mengen operiren konnte.)

Von anderen Zirkonen, welche jedoch nicht so rein waren, dass ich auf deren homogene Zusammensetzung hätte schwören können, habe ich ebenfalls die specifischen Gewichte bestimmt und gefunden:

α. Ein russischer Zirkon in Hornsteinschiefer, 8 Werste von der Stadt Anatolia, im Bezirk Marinpol, District Alexandrowsky, Gouvernement Ekatrinenburg, hatte ein spec. Gewicht = 4,249.

β. Ein russischer Zirkon mit Hornblende und Feldspath, von der südwestlichen Seite des Ilmengebirges, 20 Werste von Miask, hatte ein spec. Gew. = 4,592.

γ. Ein russischer Zirkon mit Glimmer und Feldspath, von der südwestlichen Seite des Ilmengebirges, 20 Werste von Miask, hatte ein spec. Gew. = 4,659.

Stellen wir nun die spec. Gewichte der unter A, B, C, D, E, F, G angeführten Zirkone zusammen, in der Reihenfolge, wie sie an Grösse abnehmen, so finden wir, wenn wir das folgende von dem vorhergehenden abziehen, einen beinahe constanten Unterschied zwischen denselben, so dass jedoch die Glieder zwischen E und F und zwischen F und G bis jetzt noch fehlen.

A	4,681	
B	4,6045	A — B = 0,0765
C	4,531	B — C = 0,0735
D	4,453	C — D = 0,078
E	4,375	D — E = 0,078
F	4,222	E — F = 2 × 0,0765
G	4,072	F — G = 2 × 0,075.

Dieser constante Unterschied von (im Mittel) 0,076 verdient, nach meiner Ansicht, unsere besondere Aufmerksamkeit und erfordert eine nähere Untersuchung, um zu ersehen, ob dieser Umstand blos auf einem Zufall beruht, oder ob dasselbe Verhalten auch bei anderen Mineralien angetroffen wird.

Bezeichnen wir das höchste spec. Gew., welches wir bei dem Expailly-Zirkon beobachtet haben, oder A, mit 100, so finden wir:

	Unterschiede.
A : B = 100 : 98,365	—
A : C = 100 : 96,773	1,592
A : D = 100 : 95,129	1,644
A : E = 100 : 93,463	1,666
— : — = — : —	—
A : F = 100 : 90,194	1,639 × 2
— : — = — : —	—
A : G = 100 : 86,990	1,602 × 2.

Dass die Ursache dieser Abweichungen in verschiedenen Quantitäten von Norerde, welche sich in dem Minerale der Zirkonerde beigemengt vorfinden, zu suchen sei, scheint wenig wahrscheinlich; dagegen verdient diese Erscheinung auch von einem anderen Gesichtspuncte aus unsere Aufmerksamkeit, welcher in den letzteren Jahren angefangen hat, das Interesse der Naturforscher in Anspruch zu nehmen, nämlich die Frage von dem spec. Volumen, welche durch die Untersuchung erörtert werden könnte, in wiefern ungleiche specifische Gewichte bei den Salzen sich vorfinden, welche mit derselben Zusammensetzung unter ungleichen Umständen krystallisiren, z. B. aus verschiedenen Mutterlaugen, bei ungleicher Temperatur, unter verschiedenem Drucke u. s. w.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1848.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XLIII—XLV.

A.

Abdampfkessel, über verbesserte Einrichtung derselben. Plattner XLV, 381.
Aepfelsäure als Zersetzungsproduct des Asparagins Piria XLIV, 87.
Aepfelsaurer Kalk, neutraler, über denselben, Dessaignes und Chautard XLV, 48.
Aetherschwefelsaure Salze, über die Beständigkeit derselben, Marchand XLIV, 122.
Agalmatolith, Analyse desselben, Schneider XLIII, 316.
Albumin, Fibrin, Casein, Leim, über die Zersetzungsproducte derselben, Guckelberger XLIII, 191.
Alizarin, über dasselbe, Schunck XLV, 291.
Alizarinsäure, über dieselbe, Schunck XLV, 294.
Alkalische Erden, über die Analysen von Verbindungen, in welchen dieselben mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind, Fresenius XLV, 257.
Amalgame, über dieselben, Groockewit XLV, 87.
Amidsäuren und Leimzucker, über dieselben, Laurent XLV, 168.
Amidulin, über dasselbe, Schulze XLIV, 178.
Ammoniak, cuminsaures, über die Zersetzungsproducte desselben in der Wärme, Field XLIV, 136.
Amygdalin, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 62. Ueber die Zerlegungsweise desselben durch Säuren, Wöhler XLIV, 382.
Amyläther, salpetersaurer, über denselben, Hofmann XLIV, 121.
Anacardiumfrüchte, über die eigenthümlichen Bestandtheile derselben, Städeler XLIII, 250.
Anacardsäure, über dieselbe, Städeler XLIII, 251.
Analyse des Asbests von Zöblitz, Schmidt XLV, 14. Des Mineralwassers von Mondorff bei Luxemburg, Kerckhoff XLIII, 350.

Einiger Steinzeugmassen, Salvétat XLIV, 365. Von Mineralien und Legirungen XLIII, 312.

Analytische Chemie, über die Anwendung des Salmiaks in derselben, Rose XLV, 114.

Anchusa tinctoria, über den Farbstoff derselben XLIII, 507.

Anderson, über die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen XLV, 153.

Angelicasäure, über dieselbe, Gerhardt XLV, 323.

Anilsäure, über die Einwirkung des Chlors auf dieselbe, Stenhouse XLV, 192.

Anode, ausführliche technisch-chemische Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an derselben bildet bei der Zersetzung des Kupfervitriols in grossen Massen durch den galvanischen Strom, Maximilian, Herzog v. Leuchtenberg XLV, 460.

Antichlor, Zinnchlorür als, XLIII, 255.

Antimon, arsenikfreies, über Liebig's Methode, dasselbe darzustellen, Bensch XLIII, 78.

Antimonsäure und Metaantimonsäure, über dieselben, Frémy XLV, 209.

Antimon und Zinn, über eine neue quantitative Bestimmung derselben, Rose XLIV, 117.

Antimonverbindungen, über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu denselben, Rose XLV, 118.

Aposepedin, über die Identität desselben mit dem Leucin, Cahours XLV, 350.

Aphthonit, Analyse desselben, Svanberg XLIII, 312.

Arnicin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 366.

Arsenige Säure, Wirkung derselben auf die Pflanzen, Chatin XLV, 123.

Arsenik, Antimon und Zinn, über eine neue quantitative Bestimmung derselben, Rose XLIV, 117. Vorschlag zu einer neuen Methode zur quantitativen Bestimmung des Arseniks, Werther XLIII, 346.

Arsenikflecken, über die Erkennung derselben, Cottereau XLIII, 256.

Arsensäure, über die Verbindungen derselben mit dem Uranoxyd, Werther XLIII, 321. Ueber die Wirkung derselben auf den Organismus XLIV, 68. *A. und Kieselsäure*, über die Analysen von Verbindungen derselben, Fresenius XLV, 257.

Asbest von Zöblitz, Analyse desselben, Schmidt XLV, 14.

Asparagin, über dasselbe, Dessaignes und Chautard XLV, 50. *A. und Asparaginsäure*, über die chemische Zusammensetzung derselben, Piria XLIV, 71.

Asparamid-Kali, über dasselbe, Laurent XLV, 170.

Aschenanalyse des Hopfens XLIV, 124.

Atomgewicht des Queckstlbers, über dasselbe, Svanberg XLV, 468; der Talkerde, Svanberg und Nordenfeldt XLV, 473.

Aurichalcit, Untersuchung desselben, Connell XLV, 454.

B.

Baldriansäure als Product aus dem Kamillenöl, über dasselbe, Gerhardt XLV, 324.

Balsam, peruvianischer, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 63.

Baumhauer, v., über das lösliche Eiweiss der Fische XLV, 120. Ueber die Zusammensetzung des Muskelgewebes der Fische XLIV, 506.

Béclard, über das Blut XLIII, 183.

Becquerel, über das durch das Sonnenspectrum gefärbte photographische Bild XLIV, 358.

Bensch, über Liebig's Methode, arsenfreies Antimon darzustellen XLIII, 78.

Benzoeäther, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 63.

Berberin, über das Vorkommen desselben in der Berberis- und Columbowurzel, Bödeker XLIII, 501.

Bernsteinsäure als Zersetzungsproduct des Asparagins, Piria XLIV, 87.

Beryllerde, über das specifische Gewicht derselben, Rose XLIV, 228. Ueber das Verhalten des Salmiaks gegen dieselbe in der Glühhitze, Rose XLV, 115.

Bittermandelöl, blausäurefreies, über dasselbe XLIV, 61.

Blanquard-Evrard, Verbesserung in der Photographie auf Papier XLIII, 190.

Blei und Kupfer, über die Abwesenheit derselben im Blute, Melsens XLV, 440.

Bleioxyd, chromsaures, und zweifach-chromsaurer Kalk, über eine vortheilhafte Darstellung derselben, Jacquelain XLIII, 202; *salpetrigsaures*, Isomorphismus desselben und des salpetersauren, Nickiès XLV, 374.

Bleiverbindungen, über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu denselben, Rose XLV, 117.

Blut, chemische Untersuchungen über dasselbe, Poggiale XLIII, 292. Ueber dasselbe, Béclard XLIII, 183. Ueber die Abwesenheit des Kupfers und Bleies in demselben, Melsens XLV, 440. Ueber die Gegenwart mehrerer Metalle in demselben, Millon XLIII, 388; menschliches, über die Anwesenheit einiger Metalle in demselben, Millon XLV, 452. Ueber dessen Zusammensetzung, Chatin und Bouvier XLIV, 127. Ueber dessen Zusammensetzung, Poggiale und Mauhal de Calvi XLIII, 390. Ueber die Zusammensetzung desselben bei neugebornen Thieren, Poggiale XLIII, 295.

Bouchardat und Sandras, über die Verdauung der geistigen Getränke XLIII, 175.

Boussingault, Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluss des mit dem Futter gemischten Kochsalzes auf das Gedeihen des Viehes XLIII, 383. Einige Beobachtungen über den Einfluss des Kochsalzes auf die Milcherzeugung bei den Kühen XLV, 127.

Braunstein von Krettaich, Analyse desselben, Riegel XLV, 454.
Brodie, über die chemische Natur des Wachses XLV, 335.
Brom, als Bestandtheil der Salze des brennenden Berges von Duttweiler, Reinsch XLV, 455. Ueber die Bestimmung desselben in Salzsoolen, Fehling XLV, 269.
Brucin, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Laurent XLV, 378. Ueber die Eisencyanüre desselben, Brandis XLIII, 505.
Brücke, Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch XLIV, 88.
Buttersäure, über dieselbe, Dessaignes und Chautard XLV, 49.

C.

Cadmiumamalgam, über dasselbe, Groockewit XLV, 89.
Cahours, über die Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Substanzen XLV, 130. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Nitryle XLV, 354. Ueber die Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf einige organische Stoffe XLIII, 298. Ueber die Identität des Aposepedins und Leucins und die wahre Constitution dieser Stoffe XLV, 350.
Calamai, über die Zusammensetzung des Meerwassers von Venedig, Livorno und der Nordsee XLV, 235.
Cap, über den Einfluss des Wassers auf den Keimungsprocess XLV, 250.
Caprinsäure und Pelargonsäure, über die Erzeugung derselben aus dem Rautenöle, Gerhardt XLV, 330.
Capronsäure, über dieselbe, Tilley XLV, 309.
Carbolsäure, über deren Wirkung auf den Organismus XLIV, 67.
Cardol, über dasselbe, Städeler XLIII, 252.
Carminsäure, über dieselbe, Warren de la Rue XLIII, 511.
Cerotinsäure, über dieselbe, Brodie XLV, 338.
Chabasit von Annerod bei Giessen, Analyse desselben, Engelhardt und Genth XLV, 457.
Chalkolith und Uranit, Untersuchung derselben, Werther XLIII, 321.
Chatin, Wirkung der arsenigen Säure auf die Pflanzen XLV, 122. Ch. und Bouvier, über die Zusammensetzung des Blutes XLIV, 127.
Chautard, s. Dessaignes.
Chemie, organische, Beobachtungen aus derselben, Dessaignes und Chautard XLV, 45.
Chinin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 367; *schwefelsaures*, Mittel, um die Gegenwart des schwefelsauren Cinchonins in demselben zu entdecken, Henry XLIV, 249.
Chinoidin, über die Verunreinigung desselben mit Kupfer, Bley XLIV, 245.
Chinon, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 67. (Chinoyl), über die Formel desselben, Wöhler XLIII, 397.

Chiolith, Analyse desselben, Chodnew XLV, 455.
Chlorcuminol, über dasselbe, Cahours XLV, 144.
Chlorcyanilid und einige andere Cyanilide, über dieselben, Laurent XLIV, 157.
Chloroform, Darstellung desselben, Huraut und Larocque XLIII, 396. Meurer XLIII, 397. Darstellung desselben, Pierloz-Feldmann XLIV, 244. Reinigung desselben XLIV, 246.
Chloropal, über denselben, v. Kobell XLIV, 95.
Chloropikrin, über dasselbe, Stenhouse XLV, 56.
Chlorsäure und chlorsaure Salze, Bemerkungen über dieselben, Thompson XLIII, 73.
Cholacrol, über dasselbe, Tilley XLV, 308.
Christianit, über denselben, Descloiseaux XLV, 455.
Chrom, quantitative Bestimmung der Kohlensäure durch dasselbe, Vohl XLIII, 398.
Chromoxydul, über dasselbe, Moberg XLIII, 114. XLIV, 322.
Chromsaures Kali, zweifach-, chromsaures Bleioxyd und zweifachchromsaurer Kalk, über eine vortheilhafte Darstellung derselben, Jacquelain XLIII, 202.
Chrysolepinsäure, Pikrinsäure und Nitrophenissäure, über die Identität derselben, Marchand XLIV, 91.
Chrysotil, Analyse desselben, Delesse XLV, 15. Schmidt XLV, 14.
Cinchonin, schwefelsaures, Mittel, um die Gegenwart desselben in dem schwefelsauren Chinin nachzuweisen, Henry XLIV, 249.
Cobaltidcyanwasserstoffsäure, über dieselbe, Zwenger XLIV, 173.
Cochenille, über dieselbe, Warren de la Rue XLIII, 511.
Collodium, über dasselbe XLV, 375.
Colocynthin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 367.
Columbin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 366.
Columbowurzel, über das Vorkommen des Berberins in derselben, Bödeker XLIII, 501.
Conferven, über die Entwickelung und Zusammensetzung derselben, Mitscherlich XLIII, 158.
Conrad, über die in der chemischen Fabrik des Herrn L. Unger in Eilenburg stattgefundene Explosion bei der Bereitung von holzessigsaurem Natron XLIV, 190.
Conservation des Holzes und der Eisenbahnschwellen, über dieselbe, Hutin und Boutigny XLV, 383.
Couper, über die chemische Zusammensetzung der in der Töpferei angewendeten Substanzen XLIV, 232.
Croockewit, über chemische Metallverbindungen XLV, 87.
Cuminsaures Ammoniak, über die Zersetzungsproducte desselben in der Wärme, Field XLIV, 136.
Cumol, über einige Oxydationsproducte desselben mittelst Salpetersäure, Abel XLIV, 148.
Cyansäureäther und dessen Derivate, über dieselben, Wurtz XLV, 316.

Cymol, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Noad XLIV, 145.

D.

Dammarharz, über dasselbe, Dulk XLV, 16.
Dammarsäure, über dieselbe, Dulk XLV, 19.
Daubrée, über Entzündung der Luft in Erzminen XLIII, 398.
Delesse, Analyse des Chrysotils XLV, 15. Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine der Vogesen XLIII, 417 und XLV, 219.
Dessaignes und Chautard, Beobachtungen aus der organischen Chemie XLV, 45.
Destillation, trockne, thierischer Substanzen, über die Producte derselben, Anderson XLV, 153.
Döglingsäure, über dieselbe, Scharling XLIII, 265.
Döglingthran, über denselben, Scharling XLIII, 257.
Döpping, über eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser XLIV, 255.
Dulk, über das Dammarharz XLV, 16.

E.

Ebelmen, neues Verfahren, krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege zu erhalten, und dessen Anwendung zur Darstellung künstlicher Mineralien XLIII, 472.
Eisen, Mangan, Thonerde und alkalische Erden, über die Analysen von Verbindungen, in welchen dieselben mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind, Fresenius XLV, 257.
Eisencyanür des Strychnins und Brucins, Brandis XLIII, 505.
Eisenoxyd, über das specifische Gewicht desselben, Rose XLIV, 230. Ueber das Verhalten des Salmiaks gegen dasselbe in der Glühhitze, Rose XLV, 115.
Eisenpyroxen, Analyse desselben, Gruner XLIII, 312.
Eiweiss, lösliches, der Fische, v. Baumhauer XLV, 120.
Engelhardt und Maddrell, über die Milchsäure und ihre Salze XLIII, 390.
Epidote, über die Zusammensetzung derselben, Hermann XLIII, 35. Nachtrag hierzu XLIV, 204.
Ernährung von Hühnern mit Gerste, Beobachtungen über dieselbe, Sacc XLV, 253.
Erdmann und Marchand, über die Mellithsäure XLIII, 129.
Erzminen, über die Entzündung der Luft in denselben, Daubrée XLIII, 398.
Explosion, über eine bei der Bereitung des holzessigsauren Natrons stattgefundene, Conrad XLIV, 190.

F.

Farbstoffe des Krapps, über dieselben, Schunck XLV, 286. Ueber Preisser's Methode zur Reindarstellung derselben und dessen Theorie über deren Constitution; Farbstoff der *Anchusa tinctoria* und des Sandelholzes, über dieselben, Bolley und Wydler XLIII, 507.
Fehling, über die Bestimmung des Broms in Salzsoolen XLV, 269. Zusammensetzung des Steinsalzes, der Soolen und deren Producte aus dem Königreich Würtemberg XLV, 276.
Field, über die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme XLIV, 136.
Figuier, über die Darstellung des Goldoxydes XLIV, 187.
Fische, über das lösliche Eiweiss derselben, v. Baumhauer XLV, 120. Ueber die Zusammensetzung des Muskelgewebes derselben, v. Baumhauer XLIV, 506.
Flechten, über die näheren Bestandtheile derselben, Stenhouse XLV, 180.
Fleisch, Untersuchung der Flüssigkeiten desselben, Liebig XLIII, 281.
Fordos und Gélis, über die Analyse der Sauerstoffverbindungen des Schwefels XLIII, 449. Neue Abhandlung über die Schwefelsäuren XLIII, 456.
Frémy, über das Reifen der Früchte XLV, 385. Ueber die Hydrate XLV, 194.
Frerichs, s. Wöhler.
Fresenius, über die Analysen von Verbindungen, in welchen Oxyde des Eisens und Mangans, Thonerde und alkalische Erden in Verbindung mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind XLV, 257.
Fritzsche, über die Constitution und Nomenclatur der knallsauren Salze XLIV, 150. Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala* XLIII, 144. XLIV, 370.
Früchte, über das Reifen derselben, Frémy XLV, 386.
Fuchs, über den Begriff der Mineral-Species XLV, 1.
Fuselöl der Kartoffeln, über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Hofmann XLV, 358.
Futter, über den Einfluss des mit Kochsalz gemischten auf das Gedeihen des Viehes, Boussingault XLIII, 383.

G.

Gasarten, über eine neue Methode, das specifische Gewicht derselben zu bestimmen, und über die Dichtigkeit des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Kohlenoxydgases und der schwefligen Säure, Marchand XLIV, 38.

Gay-Lussac, über das Königswasser XLIV, 335.
Gebläseapparat, Beschreibung eines für chemische Laboratorien geeigneten, Schulze XLIII, 368.
Gélis, s. Fordos.
Gerbsäure, über deren Wirkung auf den Organismus XLIV, 64.
Gerding, über einen eigenthümlichen neuen Stoff in der *Oenanthe fistulosa* XLIV, 175.
Gerhardt, über die ätherischen Oele XLV, 323; s. auch Laurent.
Gerste, Beobachtungen über die Ernährung der Hühner mit derselben, Cap XLV, 252.
Gesteine der Vogesen, über die mineralogische und chemische Beschaffenheit derselben, Delesse XLIII, 417.
Getränke, geistige, über die Verdauung derselben, Bouchardat und Sandras XLIII, 175.
Gladstone, über die Nitrate des Kupfers und des Wismuths XLIV, 179.
Glas, goldhaltiges, über dasselbe, Rose XLIII, 75.
Glasson, über die Zersetzung des Spatheisensteins in höherer Temperatur XLIV, 119.
Goldamalgam, über dasselbe XLV, 87. Analyse eines natürlich vorkommenden, Schneider XLIII, 317.
Goldoxyd, über die Darstellung desselben, Figuier XLIV, 187.
Gregory, über den Gehalt einiger Fleischsorten an Kreatin XLIII, 292.
Grove, über die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung der Wärme XLIII, 309.
Guckelberger, Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims XLIII, 191.
Gutta Percha, Bemerkung über dieselbe, Marchand XLIII, 307. Ueber eine neue Art derselben XLV, 460.

H.

Harn, über die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergang in denselben erleiden, Wöhler und Frerichs XLIV, 60. H. und Milch, über den Kohlensäuregehalt derselben, Marchand XLIV, 250.
Harnsaure Salze und Allantoïn, über deren Wirkung auf den Organismus XLIV, 64.
Harnstoff, über eine neue, aus demselben entstehende Verbindung, Wiedemann XLIII, 271. Ueber das Vorkommen desselben im *Humor vitreus* XLIV, 245.
Hauerit, Analyse desselben, Patera XLIII, 315.
Hefe, einige Bemerkungen über die Natur derselben, Wagner XLV, 241.
Heintz, über den Wassergehalt des neutralen salpetersauren Wismuthoxydes XLV, 102.
Heldt, über das Santonin XLIII, 186.

Henry, Mittel, in dem schwefelsauren Chinin die Gegenwart des schwefelsauren Cinchonins zu entdecken XLIV, 249.
Hermann, Untersuchungen russischer Mineralien XLIII, 35. XLIV, 193. Fortgesetzte Untersuchung über die Zusammensetzung der zur Tantalgruppe gehörigen Fossilien XLIV, 207.
Heteromerie, über dieselbe bei den Mineralien, Hermann XLIII, 35. 81.
Hofmann, über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Fuselöl der Kartoffeln XLV, 358.
Holländische Flüssigkeit, über ein neues chlorhaltiges, aus derselben entstehendes Product, Pierre XLIII, 301.
Holz- und Eisenbahnschwellen, über die Conservation derselben, Hutin und Boutigny XLV, 383.
Holz, über ein neues Product der trocknen Destillation desselben, Schweizer XLIV, 129.
Hopfenasche, Analyse derselben, Watts XLIV, 124.
Hühner, Beobachtungen über die Ernährung derselben mit Gerste, Sacc XLV, 252.
Humor vitreus, über das Vorkommen des Harnstoffs in demselben XLIV, 245.
Huraut und Larocque, Darstellung des Chloroforms XLIII, 396.
Hutin und Boutigny, einige Bemerkungen über die Conservation des Bauholzes und der Eisenbahnschwellen XLV, 383.
Hydrate, über dieselben, Frémy XLV, 194.
Hydrolyte, wasserhaltige, über die Bedeutsamkeit einzelner Begrenzungstheile einer Krystallform auf die Verwitterung derselben, Suckow XLIII, 401.

I. (J.)

Jacquelain, über eine vortheilhafte Darstellung des zweifach-chromsauren Kali's, des chromsauren Bleioxydes und des zweifach-chromsauren Kalkes XLIII, 202.
Ilicin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 365.
Indigsäure, siehe Anilsäure.
Inosinsäure, über dieselbe, Liebig XLIII, 286.
Jod in der *Jungermannia albicans*, v. d. Marck XLIV, 244. J., Phosphor und Salpetersäure, über einige Eigenschaften derselben, Niépce de St. Victor XLIII, 372.
Jourdan, über Kältemischung XLIII, 255.
Isomorphismus des salpetrigsauren und des salpetersauren Bleioxydes, Nicklès XLV, 374.
Isomorphie, polymere, über einige Puncte aus dem Gebiete derselben, Scheerer XLIII, 10.
Jungermannia albicans, Jod in derselben, v. d. Marck XLIV, 244.

K.

Kali, zweifach-chromsaures, chromsaures Bleioxyd und zweifach-chromsaurer Kalk, über eine vortheilhafte Darstellung derselben, Jacquelain XLIII, 202.

Kaliumamalgam, über dasselbe, Croockewit XLV, 90.

Kalk, neutraler äpfelsaurer, über denselben, Dess'aignes und Chautard XLV, 48; zweifach-chromsaurer, über eine vortheilhafte Darstellung desselben, Jacquelain XLIII, 202.

Kalkoligoklas, Analyse desselben, Svanberg XLIII, 313.

Kalkspath vom Andreasberg, Analyse desselben, Hochstetter XLIII, 316.

Kältemischung, Jourdan XLIII, 255.

Kamillenöl, römisches, über dasselbe, Gerhardt XLV, 323.

Kane, über das Vorkommen von natürlichem kohlensaurem Manganoxydul in Irland XLIII, 399.

Karmarsch, über das specifische Gewicht der Silberlegirungen, die hydrostatische Silberprobe und die Abnutzung des Münzsilbers durch den Umlauf XLIII, 193.

Keimungsprocess, über den Einfluss des Wassers bei demselben, Cap XLV, 250.

Kerckhoff, Analyse des Mineralwassers von Mondorff bei Luxemburg XLIII, 350.

Kerndt, Beiträge zur Mineralchemie XLIII, 207.

Kessler, über das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde XLV, 361.

Kieselsäure, über die Analyse von Verbindungen derselben, Fresenius XLV, 257. Ueber das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu derselben, Rose XLV, 118.

Knallsaure Salze, über die Constitution und Nomenclatur derselben, Fritzsche XLIV, 150.

Kobell, v., über den Chloropal XLIV, 95. Ueber den Kreittonit, einen neuen Spinell von Bodenmais, nebst einigen Bemerkungen über die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen XLIV, 99.

Kochsalz, einige Beobachtungen über den Einfluss desselben auf die Milcherzeugung bei den Kühen, Boussingault XLV, 127. Ueber den Einfluss desselben, mit dem Futter gemischt, auf das Gedeihen des Viehes, Boussingault XLIII, 383.

Königswasser, über dasselbe, Gay-Lussac XLIV, 335.

Kohlenoxydgas und schweflige Säure, über das specifische Gewicht derselben, Marchand XLIV. 38.

Kohlensäure, Kohlenoxydgas, schweflige Säure, über das specifische Gewicht derselben, Marchand XLIV, 38.

Kohlensäure, quantitative Bestimmung derselben durch Chrom, Vohl XLIII, 398.

Kohlensaure Salze der Erden und Metalloxyde, über die Löslichkeit derselben in kohlensaurem Wasser, Lassaigne XLIV, 247.

Kolmodin, s. Svanberg.

Krapp, über die Farbstoffe desselben, Schunck XLV, 286.

Kreatin, über dasselbe, Liebig XLIII, 281; Gregory XLIII, 292.

Kreatinin, über dasselbe, Liebig XLIII, 283.

Kreittonit, ein neuer Spinell von Bodenmais, über denselben, nebst einigen Bemerkungen über die Mineralspecies mit vicarirenden Mischungstheilen, v. Kobell XLIV, 99.

Krystalle, über die Ursache der Schwankung in den Winkeln derselben, Nicklès XLV, 372.

Krystallform, über die Bedeutsamkeit einzelner Begrenzungstheile derselben auf die Verwitterung der wasserhaltigen Hydrolyte, Suckow XLIII, 401. Der beiden in der Abhandlung von Lefort beschriebenen Vitriole, über dieselbe, Nicklès XLV, 113.

Kühe, einige Beobachtungen über den Einfluss des Kochsalzes auf die Milcherzeugung bei denselben, Boussingault XLV, 127.

Kupfer, chinesisches, Untersuchung einiger Sorten desselben, Onnen XLIV, 242. Nickelhaltiges, Notiz über dasselbe XLIII, 256. K. und Blei, über die Abwesenheit derselben im Blute, Melsens XLV, 440. Ueber die Nitrate desselben, Gladstone XLIV, 179. Vergoldetes, neues Verfahren, auf dasselbe zu graviren, Poitevin XLV, 233.

Kupfergehalt einiger im Handel vorkommenden Oelkuchensorten, über denselben, Schlossberger XLV, 377.

Kupfervitriol, ausführliche technisch-chemische Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bildet bei der Zersetzung desselben in grossen Massen durch den galvanischen Strom, Maximilian, Herzog von Leuchtenberg XLV, 460.

L.

Lactamsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 173.

Larocque, s. Huraut.

Lassaigne, über die Löslichkeit der kohlensauren Salze der Erden und Metalloxyde in kohlensaurem Wasser XLIV, 247.

Laurent, über die Amidsäuren und den Leimzucker XLV, 168. Ueber das Chlorcyanilid und einige andere Cyanilide XLIV, 157. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin XLV, 378. Ueber die Säuren der Pinusarten XLV, 61. Derselbe und Gerhardt, über die Zusammensetzung des Orcins und der davon abgeleiteten Verbindungen XLV, 304. Ueber zwei von dem Morphin und dem Narcotin abgeleitete Körper XLV, 369.

Lebourdois, über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, ihre Natur und Darstellungsart XLV, 363.

Lefort, Untersuchung über die Natur und die Zusammensetzung der käuflichen gemischten Vitriole XLV, 106.
Legirungen, über dieselben, Croockewit XLV, 90.
Leimzucker, über denselben, Laurent XLV, 168.
Lenoir, über die Pentathionsäure Wackenroder's XLIII, 455.
Leuchtgas, Reinigung desselben, Mallet XLIV, 244.
Leucin, über die Identität desselben mit dem Aposepedin XLV, 350.
Liebig, Untersuchung über die Flüssigkeiten des Fleisches XLIII, 281.
Liebigit, über dieses neue Mineral XLIV, 122.
Lithion, Unterscheidung desselben von Strontian, Chapman XLIV, 245.
Lohwasser, über das Vorkommen der Buttersäure in demselben, Dessaignes und Chautard XLV, 49.
Luft, atmosphärische, über die Zusammensetzung derselben, Regnault XLIV, 49. Ueber die Entzündung derselben in Erzminen, Daubrée XLIII, 398.

M.

Maddrell, s. Engelhardt.
Magnesia, über das specifische Gewicht derselben, Rose XLIV, 229.
Magnetkies, über die chemische Zusammensetzung desselben, Rose XLIV, 116.
Mangan, Thonerde und alkalische Erden, über die Analysen von Verbindungen, in welchen dieselben mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind, Fresenius XLV, 257.
Manganoxyd, über das Verhalten des Salmiaks gegen dasselbe in der Glühhitze, Rose XLV, 116.
Manganoxydul, natürliches kohlensaures, über das Vorkommen desselben in Irland, Kane XLIII, 399.
Mannit, detonirender, über denselben XLIII, 249. Ueber die Darstellung desselben, Ruspini XLIII, 250.
Marchand, über die Beständigkeit der ätherschwefelsauren Salze XLIV, 122. Ueber Gutta Percha XLIII, 307. Ueber die Identität der Pikrinsäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure XLIV, 91. Ueber den Kohlensäuregehalt des Harns und der Milch XLIV, 250. Ueber eine neue Methode, das specifische Gewicht einiger Gasarten zu bestimmen, und über die Dichtigkeit des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Kohlenoxydgases und der schwefligen Säure XLIV, 38. Ueber das Verhalten des Stickstoffs bei dem Respirationsprocesse XLIV, 1. S. auch Erdmann.
Marchand (Eugen), über die Reagentien auf Strychnin XLIV, 185.
Matricaria Parthenium, über das ätherische Oel derselben, Dessaignes und Chautard XLV, 45.
Mauhal de Calvi, s. Poggiale.

Maximilian, Herzog von Leuchtenberg, ausführliche chemisch-technische Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bildet bei der Zersetzung des Kupfervitriols in grossen Massen durch den galvanischen Strom XLV, 460.

Medjidit, über dieses neue Mineral XLIV, 122.

Meerwasser von Venedig, Livorno und der Nordsee, über die Zusammensetzung desselben, Calamai XLV, 235.

Mellithsäure, über dieselbe, Erdmann und Marchand XLIII, 129.

Melsens, über die Abwesenheit des Kupfers und Bleies im Blute XLV, 440.

Mengarduque, über das Pseudo-Chinin XLV, 356.

Metaantimonsäure, über dieselbe, Frémy XLV, 209.

Metaantimonsaures Kali als Reagens auf Natron, Frémy XLV, 214.

Metalle, über die Anwesenheit einiger derselben im normalen menschlichen Blute, Millon XLV, 452. Ueber die Gegenwart mehrerer in dem Blute des Menschen, Millon XLIII, 388. Ueber die angeblichen Hydrüre einiger derselben, Poggendorff XLV, 65.

Metallverbindungen, chemische, über dieselben, Croockewit XLV, 87.

Metapektin, über dasselbe, Frémy XLV, 396.

Metazinnsäure, über dieselbe, Frémy XLV, 200.

Milch, Bemerkungen über die Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben, Brücke XLIV, 88. — Prüfung derselben, Schirz XLIV, 90. Ueber den Kohlensäuregehalt derselben, Marchand XLIV, 250.

Milcherzeugung der Kühe, einige Beobachtungen über den Einfluss des Kochsalzes auf dieselbe, Boussingault XLV, 127.

Milchsäure als Bestandtheil des Fleisches, Liebig XLIII, 288. M. und ihre Salze, über dieselben, Engelhardt und Maddrell XLIII, 390.

Millon, über die Anwesenheit einiger Metalle im normalen menschlichen Blute XLIII, 388. XLV, 452.

Mineralanalysen XLIII, 312. XLV, 454.

Millon, s. Regnault.

Mineralchemie, Beiträge zu derselben, Kerndt XLIII, 207.

Mineralien, heteromere, über dieselben im Allgemeinen, Hermann XLIII, 35. 81. M. und technische Producte, Analysen derselben, Schnabel XLIII, 74. Untersuchungen russischer, Hermann XLIII, 35. 81. XLIV, 193. Künstliche, neues Verfahren, krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege zu erhalten, und dessen Anwendung zur Darstellung derselben, Ebelmen XLIII, 472.

Mineral-Species, über den Begriff derselben, Fuchs XLV, 1. M. mit vicarirenden Mischungstheilen, über dieselben, v. Kobell XLIV, 99.

Mineralogische Notizen XLV, 454.

Mineralwasser von Mondorff, Analyse desselben, Kerckhoff XLIII, 350.

Mitscherlich, über die Entwickelung und Zusammensetzung der Conferven XLIII, 158.

Moberg, über das Chromoxydul XLIII, 114. XLIV, 322.

Molybdän, über einige Verbindungen und über das Atomgewicht desselben, Svanberg und Struve XLIV, 257.
Molybdänsäure, Verhalten derselben gegen Phosphorsäure, Svanberg und Struve XLIV, 291. Ueber die quantitative Bestimmung derselben, Rose XLV, 239.
Mondorff, Analyse des Mineralwassers von da, Kerckhoff XLIII, 350.
Morphin und Narcotin, über zwei von denselben abgeleitete Körper, Laurent und Gerhardt XLV, 369.
Mulder, über die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen, XLV, 282. Ueber Protein XLIV, 488. Ueber die Proteïnverbindungen des Pflanzenreiches XLIV, 503. Ueber das Protein des Fleisches, ibid. 505.
Muskelgewebe der Fische, über die Zusammensetzung desselben, v. Baumhauer XLIV, 506.
Münzsilber, über die Abnutzung desselben durch den Umlauf, Karmarsch XLIII, 193.

N.

Narcotin, über einen von demselben abgeleiteten Körper, Laurent und Gerhardt XLV, 369.
Natron, holzessigsaures, über die in der chemischen Fabrik des Herrn L. Unger in Eilenburg stattgefundene Explosion bei der Bereitung desselben, Conrad XLIV, 190. Reagens auf dasselbe, Frémy XLV, 214.
Naumann, über die Condensation der Wasseratome in den wasserhaltigen Säuren XLIII, 1.
Nickeloxyd und Kobaltoxyd, über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu denselben, Rose XLV, 117.
Nickelspeise, Analyse einer, Schneider XLIII, 317.
Nicklès, Isomorphismus des salpetrigsauren und des salpetersauren Bleioxydes XLV, 374. Ueber die Krystallform der beiden in der Abhandlung von Lefort beschriebenen Vitriole XLV, 113. Ueber die Ursache der Schwankung in den Winkeln der künstlichen Krystalle XLV, 372.
Niépce de St. Victor, über einige Eigenschaften des Jods, Phosphors, der Salpetersäure u. s. w. XLIII, 372. Ueber die Photographie auf Glas XLV, 230.
Noad, über die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol XLIV, 145.
Nordenfeldt, s. Svanberg.
Niobsäure, über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht derselben, Rose XLIII, 254.
Nitracol, über dasselbe, Tilley XLV, 307.
Nitrococcussäure, über dieselbe, Warren de la Rue XLIII, 512.
Nitroharmalidin, über dasselbe, Fritzsche XLIV, 370.
Nitromarinsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 63.

Nitrophenissäure, Chrysolepinsäure und Pikrinsäure, über die Identität derselben, Marchand XLIV, 91.
Nitryle, über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf dieselben, Cahours XLV, 354.

O.

Oberhefe, über die Fortpflanzung derselben, Wagner XLV, 243.
Oele, ätherische, über dieselben, Gerhardt XLV, 323.
Oelkuchensorten, über den Kupfergehalt einiger im Handel vorkommenden, Schlossberger XLV, 377.
Oenanthal, über dessen Verbindungen und Zersetzungsproducte, Tilley XLV, 306.
Oenanthe fistulosa, über einen eigenthümlichen neuen Stoff in derselben, Gerding XLIV, 175.
Oenanthylsäure, über dieselbe, Tilley XLV, 308.
Oenanthylwasserstoff, über denselben, Tilley XLV, 313.
Oenanthylammon, über dasselbe, Tilley XLV, 313.
Onnen, Untersuchung einiger Sorten von chinesischem Kupfer XLIV, 242.
Orcin, über dasselbe, Stenhouse XLV, 184. 185. Ueber die Zusammensetzung desselben, Laurent und Gerhardt XLV, 304.
Organische Chemie, Beobachtungen aus derselben, Dessaignes und Chautard XLV, 45.
Organische Substanzen, über die Bestimmung des Phosphors in denselben, Mulder XLV, 282.
Orthit, über denselben, Hermann XLIV, 204.

P.

Parapektin, über dasselbe, Frémy XLV, 393.
Pasteur, über die Krystallisation des Schwefels XLIV, 120.
Peganum Harmala, Untersuchung über die Samen derselben, Fritzsche XLIII, 144. XLIV, 370.
Pektase, über dieselbe, Frémy XLV, 398.
Pektin, über dasselbe, Frémy XLV, 389.
Pektinsäure, über dieselbe, Frémy XLV, 402. Dieselbe als Bestandtheil des Krapps, Schunck XLV, 301.
Pektinsäuregährung, über dieselbe, Frémy XLV, 398.
Pektose, über dieselbe, Frémy XLV, 387.
Pektosinsäure, über dieselbe, Frémy XLV, 400.
Pelargonsäure, über dieselbe, Gerhardt XLV, 330.
Pelopsäure, über das specifische Gewicht derselben, Rose XLIV, 220.
Pentathionsäure Wackenroder's, über dieselbe, Lenoir XLIII, 455

Persoz, über die Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes in der Wärme XLV, 98.

Petinin, über dasselbe, Anderson XLV, 160.

Petroleum von Derbyshire, Analyse desselben, Ure XLV, 455.

Pflanzen, über die näheren Bestandtheile derselben, deren Natur und Darstellungsart, Lebourdois XLV, 363. Wirkung der arsenigen Säure auf dieselben, Chatin XLV, 123.

Phillipsit vom Stempel bei Marburg, Analyse desselben, Genth XLV, 459.

Phosphor, über die Bestimmung desselben in organischen Substanzen, Mulder XLV, 282. *P., Salpetersäure u. s. w.*, über einige Eigenschaften derselben, Niépce de St. Victor XLIII 372.

Phosphorchlorid, über die Einwirkung desselben auf organische Substanzen, Cahours XLV, 129.

Phosphorige Säure und Arseniksäure, über die Wirkung derselben auf den Organismus XLIV, 68.

Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure, über die Analyse von Verbindungen derselben, Fresenius XLV, 257. P. und Arsensäure, über die Verbindungen derselben mit dem Uranoxyd, Werther XLIII, 321. Neues Reagens für dieselbe, Svanberg und Struve XLIV, 294.

Phosphorsaure Salze, über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu denselben, Rose XLV, 118.

Photographie auf Glas, über dieselbe, Niépce de St. Victor XLIII, 381. XLV, 230. P. auf Papier, Verbesserung in derselben, Blanquard-Evrard XLIII, 190. Einige Bemerkungen über dieselbe, Claudet XLIII, 311.

Photographisches Bild, über das durch das Sonnenspectrum gefärbte, Becquerel XLIV, 358.

Phthalamsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 174.

Picolin, über dasselbe, Anderson XLV, 166.

Pierre, über ein neues chlorhaltiges, aus der holländischen Flüssigkeit entstehendes Product XLIII, 301. Ueber die Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser XLV, 237.

Pigmente, s. Farbstoffe.

Pikrinsäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure, über die Identität derselben, Marchand XLIV, 91.

Pimarsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 62.

Pinusarten, über die Säuren derselben, Laurent XLV, 61.

Piria, über die chemische Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure XLIV, 71.

Pistomesit, Analyse desselben XLIII, 314.

Platin, über das Vorkommen desselben in Nordcarolina, Shepard XLV, 454.

Poggendorff, über die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Metalle XLV, 65.

Poggiale, chemische Untersuchungen über das Blut XLIII, 292. Ueber die Zusammensetzung des Blutes der neugebornen Thiere XLIII, 295.

P. und Mauhal de Calvi, über die Zusammensetzung des Blutes XLIII, 390.
Poitevin, neues Verfahren, auf Silber, versilbertes oder vergoldetes Kupfer zu graviren XLV, 233.
Preisaufgaben XLV, 318 u. 319.
Preisser's Methode der Reindarstellung der organischen Pigmente und seine Theorie über deren Constitution; ferner über den Farbstoff der *Anchusa tinctoria* und des Sandelholzes, Bolley und Wydler XLIII, 507.
Proteïn, über dasselbe, Mulder XLIV, 488. P. des Fleisches, Mulder XLIV, 505.
Proteïnverbindungen, Uebersicht derselben, Mulder XLV, 376. P. des Pflanzenreiches, über dieselben, Mulder XLIV, 503.
Pseudo-Chinin, über dasselbe, Mengarduque XLV, 356.

Q.

Quecksilber, über das Atomgewicht desselben, Svanberg XLV, 477.

R.

Rautenöl, über dasselbe, Gerhardt XLV, 327.
Regnault, über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft XLIV, 49. R., Reiset und Millon, Untersuchungen über die Erscheinungen der Respiration bei den verschiedenen Thierclassen XLIII, 166. XLIV, 50.
Reich, Ermittelung der Verfälschung von Rohrzucker mit Stärke- oder Traubenzucker XLIII, 71.
Reifen der Früchte, über dasselbe, Frémy XLV, 385.
Reiset, s. Regnault.
Respiration bei den verschiedenen Thierclassen, Untersuchungen über die Erscheinungen derselben, Regnault, Reiset und Millon XLIII, 166 und XLIV, 50.
Respirationsprocess, über das Verhalten des Stickstoffs bei demselben, Marchand XLIV, 1.
Rhodallin, s. Senfölammoniak.
Rhodankalium, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 66.
Ricinusöl, über die festen Bestandtheile desselben, Scharling XLV, 434. Ueber die fetten Säuren desselben, Saalmüller XLIII, 189.
Ricinolsäure, über dieselbe, Svanberg und Kolmodin XLV, 431.
Rohrzucker, Ermittelung der Verfälschung desselben mit Trauben- und Stärkezucker, Reich XLIII, 71.
Rose, über das goldhaltige Glas XLIII, 75. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Niobsäure XLIII, 254. Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkiesels XLIV, 116.

Ueber eine neue quantitative Bestimmung des Arseniks, Antimons und Zinns XLIV, 117. Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure XLIV, 220; der Tantalsäure XLIV, 223; der Thonerde, Beryllerde, der Magnesia und des Eisenoxydes XLIV, 226. Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxydes XLV, 76. Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie XLV, 114. Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure XLV, 239.

Rosskastanienbaum, vergleichende chemische Untersuchung der in den verschiedenen Theilen desselben enthaltenen mineralischen Bestandtheile, Wölff XLIV, 385.

Rubiacin, über dasselbe, Schunck XLV, 298.

Rubiacinsäure, über dieselbe, Schunck XLV, 299.

Rubian, über dasselbe, Schunck XLV, 300.

S.

Saalmüller, über die fetten Säuren des Ricinusöls XLIII, 189.

Sacc, Beobachtungen über die Ernährung von Hühnern mit Gerste XLV, 252.

Sack, Analyse des flüssigen Selenchlorids XLV, 94.

Säuren, fette, des Ricinusöls, über dieselben, Saalmüller XLIII, 189. S. der Pinusarten, über dieselben, Laurent XLV, 61; wasserhaltige, über die Condensation der Wasseratome in denselben, Naumann XLIII, 1.

Salmiak, über die Anwendung desselben in der analytischen Chemie, Rose XLV, 114.

Salpetersaures Silberoxyd, über die Zersetzung desselben in der Wärme, Persoz XLV, 98.

Salpetersäure, rauchende, und Schwefelsäure, über die Einwirkung eines Gemenges von derselben auf einige organische Stoffe, Cahours XLIII, 298. Ueber einige Eigenschaften derselben, Niépce de St. Victor XLIII, 372. Ueber die Einwirkung derselben auf Cymol, Noad XLIV, 145; auf Cumol, Abel XLIV, 148. Ueber die Einwirkung derselben auf das Fuselöl der Kartoffeln, Hofmann XLV, 358. Ueber die Einwirkung derselben auf Brucin, Laurent XLV, 378.

Salvétat, Analysen einiger Steinzeugmassen XLIV, 365.

Salze, ätherschwefelsaure, über die Beständigkeit derselben, Marchand XLIV, 122; knallsaure, über die Constitution und die Nomenclatur derselben, Fritzsche XLIV, 150; kohlensaure, der Erden und Metalloxyde, über die Löslichkeit derselben in kohlensaurem Wasser, Lassaigne XLIV, 247.

Salzsoolen, über die Bestimmung des Broms in denselben, Fehling XLV, 269.

Sandras, s. Bouchardat.

Sandelholz, über den Farbstoff desselben XLIII, 510.

Santonin, über dasselbe, Heldt XLIII, 186.

Sarkosin, über dasselbe, Liebig XLIII, 285.
Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und schweflige Säure, über das specifische Gewicht derselben, Marchand XLIV, 38.
Schaffgotsch, über das specifische Gewicht des Selens XLIII, 308.
Scharling, über den Döglingthran XLIII, 257. Ueber die festen Bestandtheile des Ricinusöles XLV, 434.
Scheerer, über einige Puncte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den Herren Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind XLIII, 10.
Schiessbaumwolle, über dieselbe XLIII, 242.
Schlossberger, über den Kupfergehalt einiger im Handel vorkommenden Oelkuchensorten XLV, 377.
Schmidt, Analyse des Asbests von Zöblitz XLV, 14.
Schnabel, Analysen von Mineralien und technischen Producten XLIII, 74.
Schulze, Beschreibung eines für chemische Laboratorien anwendbaren Gebläseapparates XLIII, 368. Ueber das Amidulin XLIV, 178.
Schunck, über die Farbstoffe des Krapps XLV, 286.
Schwefel, über die Analyse der Sauerstoffverbindungen desselben, Fordos und Gélis XLIII, 449. Ueber die Krystallisation desselben, Pasteur XLIV, 120.
Schwefelsäuren, neue Abhandlung über dieselben, Fordos und Gélis XLIII, 455. S. und rauchende Salpetersäure, über die Einwirkung eines Gemenges von denselben auf einige organische Stoffe, Cahours XLIII, 298.
Schwefelwasserstoff, über die Einwirkung desselben auf die Nitryle, Cahours XLV, 354.
Schweflige Säure, über das specifische Gewicht derselben, Marchand XLIV, 38. Ueber eine Verbindung derselben mit Wasser, Döpping XLIV, 255. Ueber die Verbindung derselben mit Wasser, Pierre XLV, 237.
Schweizer, über ein neues Product der trocknen Destillation des Holzes XLIV, 129.
Scillitin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 365.
Selen, über das specifische Gewicht desselben, Schaffgotsch XLIII, 308.
Selenchlorid, Analyse desselben, Sack XLV, 94.
Selenige Säure, über die Wirkung des Zinks auf dieselbe, Wöhler XLIII, 79.
Senfölammoniak, über dessen Wirkung auf den Organismus XLIV, 67.
Silber und Kupfer, neues Verfahren, auf dieselben zu graviren, Poitevin XLV, 233. S. und einige andere Metalle, über die angeblichen Hydrüre derselben, Poggendorff XLV, 65.
Silberamalgam, über dasselbe, Croockewit XLV, 88.
Silberlegirungen, über das specifische Gewicht derselben, die hydrostatische Silberprobe und die Abnutzung des Münzsilbers durch den Umlauf, Karmarsch XLIII, 193.

Silberoxyd, über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu demselben, Rose XLV, 117. Salpetersaures, über die Zersetzung desselben in der Wärme, Persoz XLV, 98.
Silberprobe, hydrostatische, über dieselbe und über die Abnutzung des Münzsilbers durch den Umlauf, Karmarsch XLIII, 193.
Sonnenspectrum, über das durch dasselbe gefärbte photographische Bild, Becquerel XLIV, 358.
Soolen, über die Zusammensetzung derselben aus dem Königreiche Würtemberg, Fehling XLV, 276.
Spatheisenstein, über die Zersetzung desselben bei höherer Temperatur, Glasson XLIV, 119.
Spirige Säure, Bemerkung über dieselbe XLIV, 61.
Städeler, über die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte XLIII, 250.
Steinsalz, Soolen aus dem Königreiche Würtemberg, über die Zusammensetzung derselben, Fehling XLV, 276.
Steinzeugmassen, Analysen einiger, Salvétat XLIV, 365.
Stenhouse, über Chloropikrin XLV, 56. Ueber die näheren Bestandtheile der Flechten XLV, 180. Ueber Alpha- und Beta-Orcin XLV, 185. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Anilsäure XLV, 192.
Stickstoff, über das Verhalten desselben bei dem Respirationsprocesse, Marchand XLIV, 1.
Strontian, Unterscheidung desselben von Lithion, Chapman XLIV, 245.
Strontian-Antimonoxyd, weinsaures, über dasselbe, Kessler XLV, 361.
Struve, s. Svanberg.
Strychnin, über die Darstellung desselben, Lebourdois XLV, 367. Ueber die Reagentien auf dasselbe, Eugen Marchand XLIV, 185. S. und Bruein, Eisencyanüre derselben, Brandis XLIII, 505.
Suckow, über die Bedeutsamkeit einzelner Begrenzungstheile einer Krystallform auf die Verwitterung der wasserhaltigen Hydrolyte XLIII, 401.
Sulfomorphid, über dasselbe, Laurent und Gerhardt XLV, 370.
Sulfonarcotid, über dasselbe, Laurent und Gerhardt XLV, 371.
Svanberg, über das Atomgewicht des Quecksilbers XLV, 468. Ueber das specifische Gewicht des Zirkons XLV, 477. S. und Kolmodin, über die Ricinolsäure XLV, 431. S. und Struve, über einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns XLIV, 257. S. und Nordenfeldt, über das Atomgewicht der Talkerde XLV, 473.
Sylvinsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 62.

T.

Tantalgruppe, Untersuchung über die Zusammensetzung der zu derselben gehörigen Fossilien, Hermann XLIV, 207.

Tantalsäure, über das specifische Gewicht derselben, Rose XLIV, 223.
Tartramsäure, über dieselbe, Laurent XLV, 173.
Terpentinölhydrat, über dasselbe, List XLIII, 499.
Terpinol, List XLIII, 500.
Tetradymit, Analyse desselben, Hruschauer XLV, 456.
Tilley, über Oenanthal, dessen Verbindungen und Zersetzungsproducte XLV, 306.
Thompson, Bemerkungen über die Chlorsäure und die chlorsauren Salze XLIII, 73.
Thonerde, über das specifische Gewicht derselben, Rose XLIV, 226. T. und alkalische Erden, über die Analyse von Verbindungen, in welchen dieselben mit Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthalten sind, Fresenius XLV, 257.
Thonerdeverbindungen, über das Verhalten des Salmiaks gegen dieselben, Rose XLV, 115.
Töpferei, über die chemische Zusammensetzung der in derselben angewendeten Substanzen, Couper XLIV, 232.
Trauben- oder Stärkezucker, Ermittelung der Verfälschung des Rohrzuckers mit denselben, Reich XLIII, 71.

U.

Unterhefe, über die Fortpflanzung derselben, Wagner XLV, 243.
Uranit, Untersuchung desselben, Werther XLIII, 321.
Uranoxyd, über die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsensäure mit demselben, Werther XLIII, 321.
Uranoxyd-Kupferoxyd, arseniksaures, über dasselbe, Werther XLIV, 127.

V.

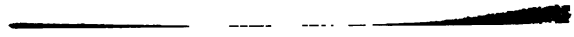
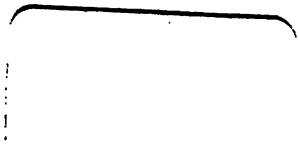
Valeramid, über dasselbe, Dessaignes und Chautard XLV, 48.
Vanadinsaures Kupferoxyd, Analyse desselben, Domeyko XLIII, 312.
Verdauung der geistigen Getränke, über dieselbe, Bouchardat und Sandras XLIII, 175.
Vitriole, über die Krystallform der beiden in der Abhandlung von Lefort beschriebenen, Nicklès XLV, 113. Untersuchung über die Natur und die Zusammensetzung der käuflichen gemischten, Lefort XLV, 107.
Vogesen, über die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine derselben, Delesse XLV, 219.
Vohl, quantitative Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure XLIII, 398.

W.

Wärme, über die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung derselben, Grove XLIII, 309.

Wachs, über die chemische Natur desselben, Brodie XLV, 335.
Wagner, einige Bemerkungen über die Natur der Hefe XLV, 241.
Wasser, über den Einfluss desselben bei dem Keimungsprocess, Cap XLV, 250. Ueber die Zersetzung desselben durch die Wirkung der Wärme, Grove XLIII, 309.
Wasseratome, über die Condensation derselben in den wasserhaltigen Säuren, Naumann XLIII, 1.
Watts, Analyse der Hopfenasche XLIV, 124.
Weinsaures Strontian-Antimonoxyd und eine Verbindung desselben mit salpetersaurer Strontianerde, Kessler XLV, 361.
Werther, über die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsensäure mit Uranoxyd. Untersuchung des Chalkoliths und Uranits. Vorschlag zu einer neuen Bestimmungsweise der Arseniksäure XLIII, 321. Ueber arseniksaures Uranoxyd-Kupferoxyd XLIV, 127.
Wiedemann, über eine neue, aus dem Harnstoffe entstehende Verbindung XLIII, 271.
Wismuth und Kupfer, über die Nitrate desselben, Gladstone XLIV, 179.
Wismuthoxyd, über den Wassergehalt des neutralen salpetersauren, Heintz XLV, 102.
Wismuthamalgam, über dasselbe, Croockewit XLV, 88.
Wöhler, über die Zerlegungsweise des Amygdalins durch Säuren XLIV, 382. Ueber die Formel des Chinons XLIII, 397. Ueber die Wirkung des Zinks auf selenige Säure XLIII, 79. W. u. Frerichs, über die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden XLIV, 60.
Wolff, vergleichende chemische Untersuchung der in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaumes (*Aesculus Hippocastanum*) enthaltenen mineralischen Stoffe XLIV, 385.
Würtemberg, über die Zusammensetzung des Steinsalzes, der Soolen und deren Producte aus demselben, Fehling XLV, 276.
Wurtz, über den Cyansäureäther und dessen Derivate XLV, 316.

Z.

Zink, über die Wirkung desselben auf selenige Säure, Wöhler XLIII, 79. Ueber eine neue quantitative Bestimmung desselben, Rose XLIV, 117.
Zinkamalgam, über dasselbe, Croockewit XLV, 89.
Zinkoxyd, über die Anwendung desselben in der Oelmalerei XLIV, 122. 246.
Zinnchlorür als Antichlor XLIII, 255.
Zinnoxyd, über die isomeren Zustände desselben, Rose XLV, 76.
Zinn- und Metazinnsäure, über dieselben, Frémy XLV, 200.
Zirkon, über denselben XLIII, 312. Ueber das spec. Gewicht desselben, Svanberg XLV, 477.
Zwenger, über die Cobaltidcyanwasserstoffsäure XLIV, 173.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.